

Präparative und röntgenographische Untersuchungen an Halogenomercuraten(II) einwertiger Kationen

von

Klaus-Peter Jensen

aus

Hamburg

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Präparative und röntgenographische Untersuchungen an Halogenomercuraten(II) einwertiger Kationen

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Klaus-Peter Jensen

aus

Hamburg

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fakultäten der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 22. 2.1980

Vorsitzender der

Promotionskommission: Professor Dr. H. Wegener

Erstberichterstatter: Professor Dr. K. Brodersen

Zweitberichterstatter: Professor Dr. G. Thiele

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg in der Zeit von Oktober 1977 bis Februar 1980 angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof.Dr.K.BRODERSEN für die Anregung zur Bearbeitung des Themas, die stete Diskussionsbereitschaft wissenschaftlicher Probleme, sowie die jederzeit großzügig gewährte moralische und finanzielle Unterstützung.

Herrn Prof.Dr.G.THIELE danke ich herzlichst für viele ausführliche wissenschaftliche Diskussionen und Beiträge, die die Durchführung dieser Arbeit oft wesentlich förderten.

Herrn Prof.Dr.D.BREITINGER danke ich für die tatkräftige Unterstützung bei der Anfertigung des schwingungsspektroskopischen Teils dieser Arbeit.

Aufrichtiger Dank sei allen Angestellten technischer Einrichtungen des gesamten Institutes sowie vielen Mitarbeitern gesagt, ohne deren Zutun und Hilfe diese Arbeit wohl kaum entstanden wäre.



"Galilei: Wofür arbeitet ihr? Ich halte dafür, daß das einzige Ziel der Wissenschaft darin besteht, die Mühseligkeit der menschlichen Existenz zu erleichtern. Wenn Wissenschaftler, eingeschüchtert durch selbst-süchtige Machthaber, sich damit begnügen, Wissen um des Wissens willen aufzuhäufen, kann die Wissenschaft zum Krüppel gemacht werden, und eure neuen Maschinen mögen nur neue Drangsale bedeuten. Ihr mögt mit der Zeit alles entdecken, was es zu entdecken gibt, und euer Fortschritt wird doch nur ein Fortschreiten von der Menschheit weg sein. Die Kluft zwischen euch und ihr kann eines Tages so groß werden, daß euer Jubelschrei über irgendeine neue Errungenschaft von einem universalen Entsetzensschrei beantwortet werden könnte."

(Bertolt Brecht, Leben des Galilei)

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Allgemeiner Teil	3
2.1.	Quecksilber(II)-halogenide	3
2.2.	Thallium(I)-halogenide	5
2.3.	Literaturüberblick über die Koordination von Thallium in Thallium(I)-halogenometallaten	8
2.4.	Problematik der Koordinationszahl und des Ionenradius	14
3.	Präparative und röntgenographische Untersuchungen	19
3.1.	Allgemeine Darstellungsmöglichkeiten	19
3.2.	Untersuchungen an den thallium(I)-reichen Phasen Tl_4HgX_6 ($X=Cl, Br, I$)	20
3.2.1.	Röntgenographische Charakterisierung des Tl_4HgI_6	21
3.2.2.	Erstellung des Datensatzes	21
3.2.3.	Modellfindung und Strukturverfeinerung	22
3.2.4.	Strukturbeschreibung und Diskussion	27
3.2.5.	Weitere Verbindungen des Tl_4HgI_6 -Typs	41
3.3.	Untersuchungen an den thallium(I)-reichen Phasen $Tl_{10}Hg_3X_{16}$ ($X=Cl, Br$)	43
3.3.1.	Röntgenographische Charakterisierung des $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$	44
3.3.2.	Strukturbestimmung	45
3.3.3.	Strukturbeschreibung und Diskussion	47

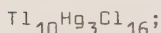
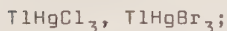
3.4.	Untersuchungen an den Phasen TlHgX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)	58
3.4.1.	Röntgenographische Charakterisierung des TlHgCl_3	58
3.4.2.	Erstellung des Datensatzes	59
3.4.3.	Modellfindung und Strukturverfeinerung	59
3.4.4.	Strukturbeschreibung und Diskussion	61
3.5.	Untersuchungen an den Phasen $\text{TlHg}_5\text{X}_{11}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)	70
3.5.1.	Röntgenographische Charakterisierung des $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$	70
3.5.2.	Strukturbestimmung	71
3.5.3.	Strukturbeschreibung und Diskussion	73
3.5.4.	Weitere Vertreter dieses Strukturtyps mit Alkalikationen	82
3.6.	Untersuchungen an den Phasen $\text{NH}_4\text{HgX}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$)	84
3.7.	Untersuchungen an den Phasen $(\text{NH}_4)_2\text{HgX}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$)	90
3.8.	Vergleich der untersuchten Strukturen	94
3.8.1.	Die Quecksilberkoordination	94
3.8.2.	Die Thalliumkoordination	103
4.	Spektroskopische Untersuchungen	107
4.1.	Untersuchungen am Tl_4HgI_6	107
4.2.	Untersuchungen am $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$	107
4.3.	Untersuchungen am $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$	112
4.4.	Untersuchungen am TlHgCl_3	112
4.5.	Untersuchungen an $\text{NH}_4\text{HgX}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$)	117
4.6.	Untersuchungen an $(\text{NH}_4)_2\text{HgX}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$)	117

5.	Experimenteller Teil	120
5.1.	Ausgangssubstanzen	120
5.2.	Darstellung der Thallium(I)-halogeno- mercurate(II)	120
5.2.1.	$\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$	120
5.2.2.	Tl_4HgI_6	122
5.2.3.	TlHgCl_3	122
5.2.4.	$\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$	122
5.3.	Darstellung von Ammonium-halogeno- mercuraten(II)	123
5.3.1.	$\text{NH}_4\text{HgX}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$)	123
5.3.2.	$(\text{NH}_4)_2\text{HgX}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$)	123
5.4.	Analysenwerte	124
5.5.	Analysenmethoden	126
5.6.	Dichtebestimmung	126
5.7.	Thermoanalytische Untersuchungen	127
5.8.	Schwingungsspektren	128
5.9.	Röntgenographische Untersuchungen	128
5.9.1.	Pulveraufnahmen	128
5.9.2.	Einkristallaufnahmen	129
5.9.3.	Diffraktometermessungen	129
5.10.	Durchführung der Berechnungen	130
6.	Auswertung der GUINIER-Aufnahmen	132
6.1.	GUINIER-Aufnahme von $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$	132
6.2.	GUINIER-Aufnahme von $(\text{NH}_4)_2\text{HgBr}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	134
6.3.	GUINIER-Aufnahme von $\text{NH}_4\text{HgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	135

	Seite
6.4. GUINIER-Aufnahme von $\text{NH}_4\text{HgBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	136
7. Zusammenfassung	137
8. Literaturverzeichnis	141

1. Einleitung und Problemstellung

Ausgangspunkt für die Untersuchungen von BRODERSEN, THIELE und GÖRZ (1,2) an der Verbindungsklasse Thallium(I)-halogenomercurate(II) waren die Arbeiten von HUART und DURIF (3-6). Es konnten von allen Autoren (1-6) die Verbindungen



dargestellt werden, wobei eine völlige Strukturaufklärung nur am Tl_4HgBr_6 (1,2) gelang; beim TlHgX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) wird Isotypie zu NH_4CdCl_3 vermutet (5).

Da zwischen Tl_4HgBr_6 und Tl_4HgI_6 Mischkristallbildung nachgewiesen wurde (4), sollte eine Strukturaufklärung den Beweis erbringen, ob tatsächlich im Tl_4HgI_6 die für Iodo-Verbindungen ungewöhnliche und bisher nur in der gelben Modifikation des HgI_2 gefundene (2+4)-Koordination vorliegt. Die Nichtexistenz eines hypothetischen Tl_4HgCl_6 konnte ebenfalls nur eine Röntgenstrukturanalyse vom $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ erklären. Schon von der ungewöhnlichen Stöchiometrie dieser thalliumreichen Chloro-Verbindung ausgehend, konnte auf ausgefallene und bisher unbekannte Koordinationsverhältnisse am

Quecksilber geschlossen werden. Neben der Frage der Koordination des Quecksilbers in Abhängigkeit vom Halogen, die sich auch bei den Verbindungen $\text{TlHg}_5\text{X}_{11}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) stellt, tritt das Problem des "inert pair" am Tl^+ mit seinen strukturellen Konsequenzen auf die Thallium-Koordination auf. Um vergleichende Überlegungen anstellen zu können, vor allem hinsichtlich der effektiven Koordinationszahl "ECoN" (7), war es nötig, eine Substanzklasse zur Verfügung zu haben, die zwar die gleichen drei Atomsorten (z.B. Tl^+ , Hg^{2+} , Cl^-), aber in verschiedenem stöchiometrischen Verhältnis enthält. Aus diesem Grunde wurde auch am TlHgCl_3 eine vollständige Parameterbestimmung vorgenommen.

Der strukturelle Aspekt sollte abgerundet werden durch den Ersatz des Tl^+ durch Ionen ähnlicher Ionenradien wie Rb^+ oder NH_4^+ . Letzteres kann durch die Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoff-Brücken ein anderes Koordinationsverhalten zeigen. Gemeinsamkeiten und Unterschiede dieser Kationen in den Strukturen der Halogenomercurate(II) sollten diskutiert werden.

Um die singulären Strukturtypen mit eventuellen Varianten besser in die bisherige Struktursystematik eingliedern zu können, wurde versucht, weitere Verbindungen der

gleichen Stöchiometrie durch Variation des einwertigen oder des zweiwertigen Kations darzustellen oder in der Literatur zu suchen.

Zusätzlich lag die Vermutung einer technischen Anwendung der Thallium(I)-halogenomercurate(II) nahe, da bei Thallium(I)-Verbindungen oft Ionenleitfähigkeit oder eine Phasentransformation bei höheren Temperaturen auftritt (8,9).

2. Allgemeiner Teil

2.1. Quecksilber(II)-halogenide

Bei den Quecksilber(II)-halogeniden ist besonders auffällig die deutliche Zunahme der kovalenten Bindungsanteile der Hg-X-Bindung (X=Halogen) mit der Größe des Halogens. Ist HgF_2 eine reine Ionenverbindung, die im CaF_2 -Typ kristallisiert (10), so sind die anderen Halogenide in wäßriger Lösung stark assoziiert und zeigen in unpolaren Lösungsmitteln gute Löslichkeit.

In der Struktur von HgCl_2 ist das Hg-Ion so verzerrt oktaedrisch von sechs Cl^- -Ionen umgeben, daß in einer linearen Cl-Hg-Cl-Einheit die Hg-Cl-Abstände 2×225 pm und die vier weiteren Hg-Cl-Abstände 2×334 pm und 2×363 pm betragen (10,11,12). Die kürzeren Abstände

sind denen im gasförmigen HgCl_2 vergleichbar.

Die stabile Modifikation von HgBr_2 hat eine verzerrte Brucit-Schichtstruktur (10,13,14) mit zwei näheren ($\text{Hg-Br-Abstände } 2 \times 248 \text{ pm}$) und vier weiter entfernten ($\text{Hg-Br-Abstände } 4 \times 323 \text{ pm}$) Bromid-Nachbarionen.

Daneben existiert eine der HgCl_2 -Struktur analoge Modifikation (15).

Die Strukturchemie von HgI_2 ist sehr komplex. Die bei Raumtemperatur stabile rote Modifikation besteht aus eckenverknüpften HgI_4 -Tetraedern, die eine tetragonale Schichtstruktur bilden ($\text{Hg-I-Abstand } 278 \text{ pm}$) (16,17). Der Übergang zur gelben Form findet bei $126\text{--}127^\circ\text{C}$ statt (10,16,18,19). Die Quecksilber-Ionen sind von den Iodid-Ionen verzerrt oktaedrisch umgeben ($\text{Hg-I-Abstände } 2 \times 262 \text{ und } 4 \times 351 \text{ pm}$). Diese Pseudooktaeder bilden eine orthorhombische Schichtstruktur (13,16,17). In der orangen Modifikation liegen als Motiv Hg_4I_{10} -Einheiten ($[\text{Hg}_4\text{I}_6\text{I}_{4/2}]$) vor, die durch vier eckenverknüpfte HgI_4 -Tetraeder in tetraedrischer Anordnung gebildet werden. Diese Gruppen sind zu HgI_2 -Schichten verknüpft, die mit I-I-Kontakten gestapelt sind (20,21,22). MIKLER konnte daneben noch eine hexagonale Modifikation bei hohem Druck erhalten (23).

Der Grad des kovalenten Charakters der Hg-X-Bindung findet seinen Ausdruck also in den Koordinationszahlen des Quecksilbers. Im HgCl_2 und HgBr_2 liegen lineare Gruppierungen X-Hg-X vor, im HgI_2 dagegen isolierte bzw. verknüpfte HgI_4 -Tetraeder. Daraus geht hervor, daß entscheidend für die Hybridisierung am Quecksilber die Donorfähigkeit des Liganden ist (24). Theoretisch wird diese Problematik bei ORGEL (25) und später bei NYHOLM (26) diskutiert.

2.2. Thallium(I)-halogenide

Zu den ersten bekannt gewordenen Verbindungen des Tl(I) gehörten unter anderem die Thallium(I)-halogenide. Sie kristallisieren alle als wasserfreie Salze, sind luftstabil und nur das Chlorid ist lichtempfindlich. Eine Übersicht über physikalische Daten und chemisches Verhalten findet sich bei LEE (27,28).

Großes Interesse riefen bei Strukturbetrachtungen der Tl(I)-Verbindungen - speziell auch natürlich der Tl(I)-halogenide - die Einflüsse des freien $6s^2$ -Elektronenpaares ("inert pair") auf die Stereochemie des Koordinationspolyeders um das Tl(I)-Ion hervor (29).

Die Kristallstruktur von Thallium(I)-fluorid (30,31) ist aus Fluorid-Ionen aufgebaut, die die Tl(I)-Ionen

verzerzt oktaedrisch umgeben. Eine prinzipielle Analogie zum NaCl-Typ (Koordinationszahl 6) ist festzustellen, besonders die Fluoridlagen weichen jedoch von den idealen Lagen ab. Die beiden unabhängigen Tl-Ionen in der Elementarzelle haben unterschiedliche Umgebung. Zwei Fluorid-Ionen liegen näher (225 - 262 pm), zwei (cis) weiter (307 - 390 pm) entfernt und zwei in mittlerer Entfernung vom zentralen Tl-Ion. Die Erklärung dafür liefert das mit zwei Elektronen besetzte 6s-Orbital ("inert pair") am Tl(I)-Ion, das sich mit einem p-Orbital vermischt und so eine Aufweitung der Koordinationssphäre in Richtung der weiter entfernten Fluorid-Ionen und eine Verkleinerung der Koordinations-sphäre in Richtung der näher gelegenen Fluorid-Ionen hervorruft. Der Unterschied in der Umgebung der beiden unabhängigen Tl-Ionen besteht nur im Grad der Verzerrung der oktaedrischen Koordination. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich auf Packungseffekte zurückzuführen.

Thallium(I)-chlorid und -bromid besitzen beide eine kubische CsCl-Struktur (19). Daß diese Verbindungen auch bei einem Druck von 500 kbar keine andere Struktur annehmen, ist in der sehr großen Stabilität des CsCl-Gitters ionischer Verbindungen begründet (27).

Die Raumtemperaturmodifikation von Thallium(I)-iodid hat

dagegen eine Schichtstruktur, in der ein Tl-Ion fünf nächste Iodid-Nachbarn und zwei in größerer Entfernung besitzt (32). Geht man von fünf nächsten Nachbarn aus, so kann man eine verzerrt oktaedrische Koordination konstruieren. Drei p-Elektronenpaare, die durch Resonanz in fünf Richtungen Bindungen ausbilden können, sowie ein freies s-Elektronenpaar ("inert pair") bilden einen Pseudooktaeder. Dies steht im Einklang mit den Tl-I-Abständen (4×349 pm, 1×336 pm). Zählt man die beiden nächsten Iodid-Ionen noch hinzu (Tl-I-Abstand 383 pm), so erhält man die Koordinationszahl sieben, die als Kompromiß der Koordinationszahl sechs (NaCl-Typ) und acht (CsCl-Typ) angesehen werden kann. Erstere Betrachtungsweise beruht auf der Annahme kovalenter Bindungsanteile der Tl-I-Bindung, die zurückzuführen ist auf die Tendenz des Iodid-Ions, kovalente Bindungen auszubilden. Letztere Betrachtungsweise dagegen geht von einem Überwiegend ionisch aufgebautem Gitter aus (32).

Beim Erhitzen auf ca. 170°C bei Atmosphärendruck geht die orthorhombische Struktur von TlI über in eine kubische CsCl-Struktur, in der Thallium acht äquidistante Iod-Nachbarn in einem Abstand von 364 pm hat. Der Übergang kann auch bei Raumtemperatur und einem Druck von ca. 5 kbar stattfinden (33). Dieser Übergang

bedingt einen Farbwechsel von gelb nach rot, was von einer 20-prozentigen Verminderung des Energieabstandes von Valenz- und Leitungsband herrührt (34,35). Die weitere Erhöhung des Druckes verursacht eine Vergrößerung der bathochromen Verschiebung der Absorption durch weitere Verminderung des Energieabstandes, bis bei ca. 160 kbar Valenz- und Leitungsband überlappen und TlI metallische Eigenschaften hat. Zusammenfassend läßt sich über die Tl(I)-halogenid-Strukturen folgendes feststellen:

Primärer Anlaß für die Verzerrung des Koordinationspolyeders um das Thallium-Ion ist das einsame 6s-Elektronenpaar am Thallium. Wie diese Verzerrung sich äußert, sowie den Grad der Verzerrung bestimmen dagegen die Gegenionen. Hierbei können sowohl geometrische Faktoren (Packingeffekte) wie beim Fluorid, als auch elektronische Faktoren (kovalente Bindungsanteile) wie beim Iodid eine Rolle spielen.

2.3. Literaturüberblick über die Koordination von Thallium in Thallium(I)-halogenometallaten

Obwohl die Untersuchungen dieser Arbeit darauf beschränkt waren, den Einfluß von HgX_2 -Einheiten ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) auf die Koordinationspolyeder des Thalliums in Thallium(I)-halogenomercuraten(II) näher zu betrachten,

ist es sicher nötig, sich auch mit den Strukturen (vor allem der Geometrie der Thallium-Koordinationspolyeder) anderer Thallium(I)-halogenometallate zu beschäftigen und Vergleiche zu ziehen.

In der Literatur (27) werden zwar sehr viele Verbindungen dieser Klasse erwähnt, doch sind vollständige Strukturauflösungen erst in neuester Zeit zu finden.

Die höchste Koordinationszahl tritt bei Verbindungen auf, die mehr oder weniger verzerrt im K_2PtCl_6 -Typ kristallisieren (Tl_2SnCl_6 , Tl_2PtCl_6 , Tl_2TeCl_6 (19); Tl_2MoCl_6 (36); Tl_2WCl_6 (37); Tl_2TiCl_6 (38); Tl_2TeBr_6 (39)). Jedes Thallium-Atom hat hierbei ebenso 12 äquidistante Nachbarn, wie in Verbindungen, die im Perowskit-Typ kristallisieren (dichteste Packung). Meist liegen dabei hexagonal verzerrte ($CsNiCl_3$ -Typ: $TlNiCl_3$, $TlCoCl_3$, $TlFeCl_3$ (40,41); $TlVBr_3$ (42)) oder orthorhombisch verzerrte ($TlMgCl_3$, $TlCaCl_3$, $TlSrCl_3$, $TlCdCl_3$, $TlPbCl_3$ (43); $TlMnCl_3$ (40,44); $TlCdBr_3$ (45)) Gitter vor. Thallium bildet hier zusammen mit den Halogenid-Ionen die dichteste Packung.

Die Koordinationszahl verringert sich in den Strukturen, die im β - K_2SO_4 -Typ (19) kristallisieren ($H-Tl_2CoBr_4$, Tl_2CoCl_4 (46)), auf 9 bzw. 10 (Abbildung 2.1a S.11). Das Polyeder der einwertigen Kationen ist abzuleiten von

einem "tricapped trigonal prism". Durch geringfügige Verzerrung dieser Struktur erhält man den Sr_2GeS_4 -Typ (Tl_2CoI_4 , $\text{T-Tl}_2\text{CoBr}_4$ (46)), in dem die Koordinationszahl auf 6(+2) sinkt und das Polyeder die Form eines verzerrten Oktaeders annimmt (Abbildung 2.1b). Endpunkt einer weiteren geringfügigen Atomverschiebung wäre der Olivin-Typ mit hexagonal dichtest gepackten Anionen und teilweise besetzten Oktaeder- und Tetraederlücken (Abbildung 2.1c). Der entscheidende Einfluß welcher Strukturtyp realisiert wird, dürfte den Anionen zugeschrieben werden.

In vielen Strukturen lassen sich die Tl-Polyeder vom oben erwähnten trigonalen Prisma ableiten. Im $\text{Tl}_6\text{PbI}_{10}$ und allen Vertretern dieses Typs (9,47,48,49), sowie in allen Verbindungen des NH_4CdCl_3 -Typs (TlMnCl_3 , TlMnI_3 (50); TlFeI_3 , TlCdI_3 (51); TlHgCl_3 , TlHgBr_3 (5)) koordinieren neun Anionen ein Tl-Atom in Form eines "tricapped trigonal prism". Im Tl_4PbI_6 (52) wird das gleiche Polyeder einmal aus sieben Anionen und zwei weiteren Tl-Atomen und einmal aus acht Anionen und einem weiteren Tl-Atom gebildet. Letztere Umgebung findet sich auch im Tl_4HgBr_6 und Tl_4HgI_6 (1,53).

Im TlPb_2Cl_5 (54,55) liegt ebenso wie im TlPbI_3 (52) ein "bicapped trigonal prism" mit der Koordinationszahl acht

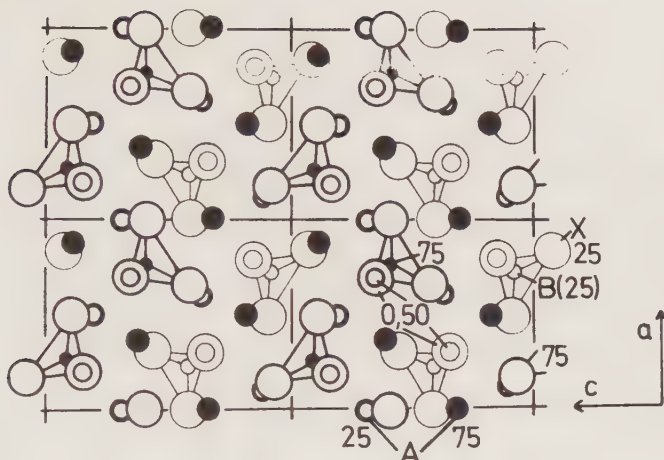


Abbildung 2.1a Projektion der Elementarzelle des β -K₂SO₄-Typs
(A₂BX₄) längs b (19). Raumgruppe Pnma - D_{2h}¹⁶.

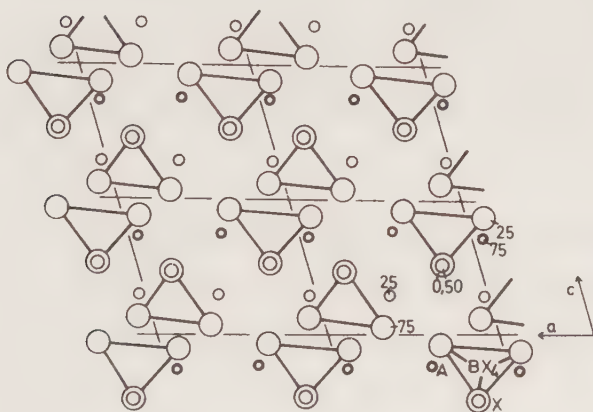


Abbildung 2.1b Projektion der Elementarzelle des Sr₂GeS₄-Typs
(A₂BX₄, hier Rb₂CoI₄) längs b (46).
Raumgruppe P2₁/m - C_{2h}².

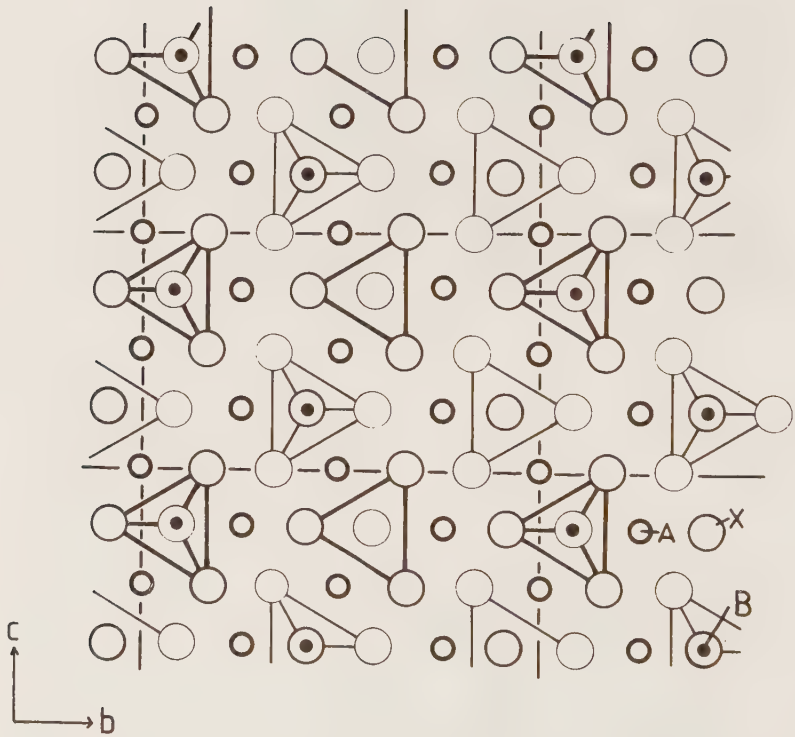


Abbildung 2.1c Projektion der Olivin- $(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)$ -Struktur
längs a . Raumgruppe $\text{Pbnm} = \text{D}_{2h}^{16}$.

vor.

An die Koordinationsverhältnisse im CsCl-Typ (TlCl , TlBr) angelehnt ist das Tl-Polyeder der im Cs_3CoCl_5 -Typ (56) kristallisierenden Vertreter (Tl_3CoCl_5 , Tl_3CoBr_5 (46); Tl_3FeCl_5 (57)). Die Koordinationszahl acht eines verzerrten Würfels wird durch zwei weitere Halogenid-Ionen vor zwei gegenüberliegenden Flächen auf zehn erhöht. Ein weiteres Tl-Atom ist verzerrt (4+4) koordiniert, ohne daß dabei ein regelmäßiges Polyeder zu erkennen ist. Das gleiche Problem tritt auch bei der siebenfachen Koordination im Tl_3PbCl_5 (58) auf.

Als Beispiel dafür, daß beide diskutierten Grundpolyeder - Würfel und trigonales Prisma - durch Verzerrung leicht ineinander überzuführen sind, mögen die Strukturen der valenzgemischten Tl(I)-Tl(III)-halogenide dienen. Hierbei kann die Umgebung des Thallium (Koordinationszahl 8) im TlCl_2 (59) (Scheelit-Typ) und TlBr_2 (GaCl_2 -Typ) vom CsCl-Typ abgeleitet werden, wogegen im " TlClBr " (60) die Koordinationszahl sich auf neun erhöht und das Polyeder einem "tricapped trigonal prism" gleicht. In einer dieser Strukturen sollte auch das TlInCl_4 (61) kristallisieren.

Leider liegen Atomparameterbestimmungen nur von den

Verbindungen TlPbI_3 , Tl_4PbI_6 (52), TlCdI_3 (51) und TlX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) (59,60) vor, so daß auch nur in diesen Arbeiten die Tl-Polyeder ausführlich diskutiert werden können. In den anderen Publikationen wurden nur Isotypiebeziehungen zu bekannten Strukturtypen hergestellt.

2.4. Zur Problematik der Koordinationszahl und des Ionenradius

In der Kristallchemie erwiesen sich "klassische" Grundbegriffe wie die Koordinationszahl oder die Ionen- und Atomradien zur Beschreibung und Diskussion von Kristallstrukturen als in der Praxis sehr nützlich. Wegen ihrer Anwendung in so unterschiedlichen Disziplinen der Chemie wie z.B. Molekül- und Komplexchemie und Festkörperchemie verlangten diese Begriffe allerdings von jeher nach kritischer Interpretation und ausführlicher Diskussion der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten.

Den Begriff "Koordinationszahl" versuchten FRANK und KASPER (62,63) für die Anwendung auf Festkörperstrukturen neu zu definieren, indem sie um jedes Atom Wirkungsbe-
reiche ähnlich den Polyedern von WIGNER-SEITZ konstruierten. Selbst eine Gewichtung über die Flächengröße der Polyeder von HOPPE (64) konnte die Nachteile dieser Methode, daß selbst starke Strukturverzerrungen die

Koordinationszahl nicht beeinflussen, nicht beseitigen.

BRUNNER und SCHWARZENBACH (65) erinnerten an den Begriff der "größten Lücke" und definierten "maximale", "minimale" und "mittlere Koordinationszahlen". Eng verwandt mit dieser Interpretation sind die Überlegungen von GRDENIC (66). Hiernach kann bei Quecksilber(II)-Verbindungen für die Hg-Atome zwischen der charakteristischen und der effektiven Koordinationszahl unterschieden werden, wobei als charakteristische Koordinationszahl die Zahl der Liganden mit kürzesten Abständen zum Zentralatom bezeichnet wird, während zur effektiven Koordinationszahl alle Nachbarn gerechnet werden, auch wenn nur schwache Wechselwirkungen mit dem Zentralatom vorliegen. Für stark elektronegative Donatoren ($\chi > 2,5$), z.B. Chlorid und Bromid, wird eine digonale, für schwach elektronegative ($\chi < 2,5$) eine tetraedrische charakteristische Koordination erwartet. Aus dem Auftreten polymorpher Modifikationen beim HgS und HgI_2 schloß GRDENIC, daß hier Grenzfälle vorliegen, in denen beide Anordnungen möglich sind. Neuere Zusammenstellungen struktureller Daten von Quecksilber(II)-Verbindungen (67) zeigen, daß diese Regel nur noch mit Einschränkungen angewandt werden kann. Einmal können im Grenzbereich noch trigonal planare Einheiten ausgebildet werden, zum anderen läßt die Differenzierung der

Abstände eine Trennung zwischen effektiver und charakteristischer Koordination problematisch erscheinen.

WIETING (68) versuchte das Problem zu beseitigen, das auftaucht, wenn sich die Abstände der Ligand-Atome zum Zentral-Atom kontinuierlich vergrößern. Die in diesem Fall sehr willkürliche Festlegung der Koordinationszahl versuchte er zu umgehen, indem er eine linear abfallende Gewichtung mit dem Gewicht 1 beim kürzesten und 0 beim zweifachen Wert des kürzesten Abstandes benützt. Theoretisch wird dieses Verfahren mit Potentialansätzen begründet, in der Praxis führt es allerdings zu ungewöhnlich hohen Koordinationszahlen.

FINK und HOPPE (7) schlugen ebenfalls eine gewichtete Berücksichtigung der weiteren Atomabstände vor. Sie nahmen eine nichtlineare Mittelung der effektiven Ionenradien (Atomabstand geteilt im Verhältnis der Ionenradien) mit dem Gewichtungsfaktor $g_i = \exp[1 - (r_i/r_1)^6]$ vor, wobei r_1 bzw. r_i den effektiven Ionenradius des Atoms 1 (nächster Nachbar) bzw. i bedeutet. Hieraus berechnet sich ein mittlerer effektiver Ionenradius "MEIR" $\bar{r} = \sum r_i g_i / \sum g_i$. Die effektive Koordinationszahl "ECoN" ergibt sich aus dem Ausdruck $ECoN = \sum g_i$, wobei jetzt nicht mehr r_1 , sondern $\bar{r}$ eingesetzt wird. Der Ausdruck $(r_i/r_1)^6$ wurde in Anlehnung an die Verhält-

nisse bei den Dispersionskräften gewählt; er läßt die koordinativen Wechselwirkungen mit der Entfernung sehr stark abfallen. Die 6. Potenz ergibt im Falle einfacher Strukturen die "klassischen" Koordinationszahlen, z.B. sechs bei kubisch primitivem Gitter und zwölf bei dichtesten Kugelpackungen. Bei diesen Betrachtungen taucht der Begriff "MEIR" oder "MEFIR" (mittlerer fiktiver Ionenradius), wie er in einer weiteren Arbeit (69) bezeichnet wird, auf. Als Startwerte zur Berechnung dieser Radien sind Ionenradien einer Zusammenstellung von SHANNON und PREWITT (70) entnommen worden (Tabelle 2.1).

Tabelle 2.1 Ionenradien nach SHANNON und PREWITT (70), sowie die Normierungsfaktoren für die ECoN-Berechnungen

	r(pm)	f(Cl)	f(Br)	f(I)
Tl ⁺ KZ = 8	174	0,4901	0,4703	0,4416
Hg ²⁺ KZ = 4	110	0,3780	0,3595	0,3333
KZ = 2	83	0,3144	0,2975	0,2739

Mit dem neuen Begriff "MEFIR" wird die Problematik der Berechnung solcher fiktiver Radien direkt angesprochen. Bei der Verwendung ist zu berücksichtigen, daß die Rechnung Relativwerte liefert für Verbindungen des gleichen Typs, d.h. für Verbindungen, die die gleichen

Atomsorten enthalten. In der vorliegenden Arbeit war diese Bedingung erfüllt, da nur Berechnungen an Tl(I)-halogenomercuraten(II) erfolgten. So mittelten sich die Fehler, die zwangsläufig durch die Wahl eines absoluten Wertes für einen Radius entstanden, heraus. Als weiteren Grund für die Berechnungen läßt sich anführen, daß sich die Koordinationspolyeder um die Tl-Atome oft nur schwerlich von hochsymmetrischen Polyedern ableiten ließen, was ebenso Probleme aufwarf, wie die Betrachtung der Koordination der Hg-Atome, mit der sich schon bei GRDENIC (66) Schwierigkeiten ergaben.

In die Rechnungen gingen Abstände bis ca. 500 pm ein. In diesem Bereich lagen bereits Ligand-Atome, die nicht mehr zur Koordination beitrugen. Die Berechnung der "MEFIR"- und "ECoN"-Werte erfolgte mit dem Dialogprogramm ECoN (71) nach der Methode von HOPPE (7). Die Ergebnisse werden in Kapitel 3.8. diskutiert.

Trotz der Fragwürdigkeit der Absolutwerte für ECoN, die zudem nicht ganzzahlig sind und mit den gezeichneten Polyedern nicht immer übereinstimmen, sowie den engen Grenzen der Anwendbarkeit, sollte diese rein rechnerische Bestimmung der Koordinationszahl als Interpretationshilfe angesehen werden.

3. Präparative und röntgenographische Untersuchungen

3.1. Allgemeine Darstellungsmöglichkeiten

Zur Darstellung von Halogenomercuraten(II) mit einwertigen Kationen A^+ werden in der Literatur drei prinzipiell verschiedene Wege beschrieben:

- Die Substanzen können durch Umsetzung von Halogeniden AX und Quecksilber(II)-halogeniden in heißem Wasser hergestellt werden; beim Abkühlen fällt das entsprechende Halogenomercurat kristallin aus.
- Die Verbindungen sind auf trockenem Weg zugänglich, indem ein Gemisch aus stöchiometrischen Mengen AX und Quecksilber(II)-halogenid in einer geschlossenen Glasampulle erhitzt wird.
- Bei den schwerlöslichen Salzen TlX gelang die Umsetzung von löslichen Thallium(I)-Salzen mit anderen Halogenomercuraten(II).

Da für Strukturuntersuchungen Einkristalle zur Verfügung stehen müssen, ist die Einkristallzüchtung als wesentlicher Teil der Darstellung anzusehen. Bei vorliegenden Verbindungen wurden drei Verfahren angewandt:

- Die Kristallisation durch isotherme Lösungsmittelverdunstung.
- Die Niederdruckhydrothermalsynthese (72).

- Die Kristallisation aus der Schmelze durch langsames Abkühlen.

3.2. Untersuchungen an den thallium(I)-reichen Phasen

Tl_4HgX_6 ($X=Cl, Br, I$)

Diese im Fall der Brom- und Iod-Verbindungen besonders stabile thalliumreiche Phase Tl_4HgX_6 kann in einer evakuierten Glasampulle bei ca. $200^{\circ}C$ aus Mischungen von TlX und HgX_2 im Verhältnis 4 : 1 polykristallin dargestellt werden. Einkristalle vom Tl_4HgI_6 wurden auf hydrothermale Wege erhalten, indem stöchiometrische Mengen von TlI und HgI_2 bei $200^{\circ}C$ im wäßrigen System umgesetzt wurden. Tl_4HgI_6 ist gelborange gefärbt und schmilzt beim Erhitzen in einer geschlossenen Ampulle bei ca. $366^{\circ}C$. Erhitzt man im offenen Platin-Tiegel, so zersetzt sich die Verbindung bei ca. $265^{\circ}C$ unter Abspaltung von flüchtigem HgI_2 . Der Rückstand besteht aus TlI . Die Verbindung Tl_4HgCl_6 konnte nicht synthetisiert werden. Allerdings lassen sich durch zweitägiges Erhitzen stöchiometrischer Mengen $TlCl$, $TlBr$, $HgCl_2$ und $HgBr_2$ in einer geschlossenen Glasampulle bei ca. $200^{\circ}C$ Mischkristalle $Tl_4HgBr_{6-x}Cl_x$ herstellen, bei denen bis zu etwa $1/3$ der Halogenplätze durch Chlor besetzt sind ($x \approx 2$) (73). Lückenlose Mischkristallbildung zwischen Tl_4HgBr_6 und Tl_4HgI_6 zeigt an, daß diese Verbindungen isomorph sind (4).

3.2.1. Röntgenographische Charakterisierung des Tl_4HgI_6

Tl_4HgI_6 kristallisiert in roten quaderförmigen Kristallen. Die Kristalle sind luft- und lichtstabil, ließen sich jedoch nicht zu Kristallkugeln schleifen. Nach dieser mechanischen Beanspruchung ergaben die Kristalle sehr unscharfe Reflexe auf Röntgenaufnahmen.

Kristalldaten:

Formelgewicht	1779,50
Raumgruppe	$P4/mnc - D_{4h}^6$ (Nr.128 d.Int.Tab.(74))
Verfeinerte Gitterkonstanten aus 18 standardisierten Pulverreflexen	$a = 943,5(3) \text{ pm}$ $c = 925,1(5) \text{ pm}$
Volumen	$823,6 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten	2
Dichten	$d_{\text{pyk}} = 7,4 \text{ g/cm}^3$ $d_{\text{rönt}} = 7,17 \text{ g/cm}^3$

3.2.2. Erstellung des Datensatzes

Eine vollständige Messung erfolgte im Scan-Bereich $(1.00 + 0.20 \tan \theta)^\circ$ mit einer Geschwindigkeit von $0,12^\circ \text{sec}^{-1}$ an einem näherungsweise kugelförmigen Kristall ($R = 0,06(1) \text{ mm}$). Der lineare Absorptionskoeffizient ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$) betrug $600,8 \text{ cm}^{-1}$ ($\mu \cdot R = 3,6$). Insgesamt wurden 2398 Reflexe in fünf Oktanten im Bereich $3^\circ \leq \theta \leq 20^\circ$ gemessen. Nach Mittelung über

die symmetrieäquivalenten Reflexe verblieben 212 unabhängige Daten.

3.2.3 Modellfindung und Strukturverfeinerung

Bei der Strukturbestimmung wurden sowohl die Raumgruppe $P4/mnc$ als auch die Atomparameter der isomorphen Verbindung Tl_4HgBr_6 übernommen. Die Verfeinerung erfolgte durch Full-Matrix Least-Squares-Rechnung mit dem SHELX 76-Programm (75). Alle Atome wurden isotrop bis $R = 0,101$ ($R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum F_o$) und anisotrop bis $R = 0,059$ verfeinert. Auf eine gewichtete Verfeinerung wurde aus Gründen des kleinen Reflexzahl-Parameter-Verhältnisses (Meßbereich bis $\theta = 20^\circ$) verzichtet. Die erhaltenen Orts- und Temperaturparameter sind Tabelle 3.1 zu entnehmen.

Eine Überprüfung der Parameter der Tl_4HgI_6 -Struktur zeigt, daß die anisotropen Temperaturparameter u_{11} und u_{22} der Quecksilberatome in der xy-Ebene sehr hohe Werte aufweisen. Eine Verfälschung dieser Parameter durch Absorptionseffekte scheidet aus, denn sowohl die hier beschriebene Strukturbestimmung, eine davon unabhängig in Hannover durchgeführte Strukturbestimmung (53), als auch die Auswertung des Intensitätsdatensatzes eines aus der Schmelze isolierten Kristalls (76) mit völlig anderen äußeren Dimensionen, die zudem in

Tabelle 3.1 Orts- und Temperaturparameter des Tl_4HgI_6

	Tl	Hg	I(1)	I(2)
Wyckoff- Notierung	8g	2a	4c	8h
x	0.3537(2)	0	0	0.3296(5)
y	-0.1463(2)	0	0	0.1455(5)
z	0.25	0	0.2862(6)	0
u_{11}	0.0409(14)	0.1451(56)	0.0294(21)	0.0306(27)
u_{22}	u_{11}	u_{11}	u_{11}	0.0320(27)
u_{33}	0.0471(19)	0.0240(39)	0.0158(30)	0.0311(27)
u_{12}	-0.0017(14)	0	0	-0.0033(21)
u_{13}	-0.0049(11)	0	0	0
u_{23}	u_{13}	0	0	0
Die Standardabweichungen der Atom- und Temperaturparameter sind hier und in allen folgenden Tabellen hinter dem jeweiligen Wert in Einheiten der letzten Stelle angegeben. Für den allgemeinen Temperaturfaktor ergibt sich der Ausdruck: $\exp -2\pi^2/\lambda^2 (a^2 u_{11}^2 h^2 + b^2 u_{22}^2 k^2 + c^2 u_{33}^2 l^2 + 2a^*b^* u_{12}^{hk} + 2a^*c^* u_{13}^{hl} + 2b^*c^* u_{23}^{kl}).$				

Hannover vorgenommen wurde, ergaben für das Hg-Atom im Rahmen der Standardabweichungen stets die gleichen anomal großen Temperaturparameter in der xy-Ebene (53). Außerdem ergab eine parallel zu diesen Untersuchungen

in Erlangen durchgeführte Strukturanalyse der isotypen Verbindung Tl_4GeI_6 (77) für das in der entsprechenden Position befindliche Ge-Atom anisotrope Temperaturparameter vergleichbarer Größe ($u_{11} = u_{22} = 0.0199$; $u_{33} = 0.0151$). Zur Klärung der Verhältnisse wurden in Hannover Differenz-FOURIER-Synthesen gerechnet, bei denen zunächst die aus der Least-Squares-Verfeinerung erhaltenen Orts- und Temperaturparameter der Atome Tl, Hg und I verwendet wurden und bei denen in weiteren Rechnungen dem Hg-Atom einmal ein isotroper Temperaturparameter ($u = 0.05$), ein anderes Mal die anisotropen Temperaturparameter $u_{11} = u_{22} = 0.04$, $u_{33} = 0.025$ beigelegt wurden. Alle Synthesen lieferten in der asymmetrischen Einheit in (0 0 0) eine stark negative Differenzelektronendichte und ein deutliches Maximum bei $x = 0.02$, $y = 0.06$ und $z = 0$. Minimum und Maximum waren in der zuletzt gerechneten Synthese am ausgeprägtesten.

Das Ergebnis zeigt an, daß die beiden Hg-Atome aus der idealen Position 2a der Raumgruppe $4/mnc$ (0 0 0, $1/2$ $1/2$ $1/2$) herausgerückt sind und die 8-zählige Lage 8h mit dem Gewicht 0,25 statistisch besetzen.

Die anschließende Verfeinerung aller Parameter der Struktur lieferte unter Berücksichtigung von Gewichten und einer Extinktionskorrektur ($\kappa = 1,12 \cdot 10^{-7}$) eine Verbesserung des R-Wertes von 0,076 auf 0,067 und plausible Temperaturparameter für die Hg-Atome in der

bei den Tl-Atomen gefundenen Größenordnung.

Als Ergebnis dieser Betrachtungen erhält man eine Verrückung der Hg-Atome aus der Schwerpunktlage von 39 pm. Benutzt man als Näherungswert für die thermische Bewegung des Hg-Atoms den Wert für $u_{33} = 0,024$, so würde sich die mittlere Auslenkung des Hg-Atoms in der xy-Ebene nach $d = (u_{11} - u_{33})^{1/2} = (0,145 - 0,024)^{1/2} = 0,35 \text{ \AA} = 35 \text{ pm}$ abschätzen lassen. So bestätigt sich rechnerisch fast der gleiche Wert, wie ihn eine Abschätzung liefert.

Die erhaltenen Orts- und Temperaturparameter sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt. Sie stimmen mit Berechnungen, die in Erlangen durchgeführt worden sind, im Rahmen der Standardabweichungen überein, nur sind die Standardabweichungen wegen des kleineren Datensatzes in Erlangen etwas größer. Eine mit diesen Werten durchgeführte Differenz-FOURIER-Synthese ergab in der Schwerpunktlage des Hg-Atoms bei (0 0 0) nur noch ein sehr geringes Minimum und in der asymmetrischen Einheit keine signifikanten zusätzlichen Maxima der Elektronendichte mehr.

Die Ortsparameter der Hg-Atome von $x = 0,0106$ und $y = 0,0400$ entsprechen einer Verrückung um 39 pm aus der Schwerpunktlage im Zentrum eines gestauchten HgI_6 -

Oktaeders nahezu in Richtung auf die Mitte einer Oktaederkante hin. Mit Hilfe der vorliegenden Röntgendaten läßt sich nicht unterscheiden, ob die Hg-Atome die vier möglichen Positionen im schnellen Platzwechsel besetzen, oder ob sie jeweils einen der vier Plätze in statistischer Verteilung fest belegen. Im ersten Fall läge eine dynamische, im zweiten Fall eine statische Statistik bezüglich der Lage der Hg-Atome vor. Eine weitere Möglichkeit wäre, daß eine geordnete Verteilung der Hg-Atome in statistisch orientierten Domänen vorliegt.

FIR- und RAMAN-Spektren sprechen zwar gegen ein statisches Modell, lassen allerdings auch keine endgültige Entscheidung zu (vergleiche Kapitel 4.).

Tabelle 3.2 Orts- und Temperaturparameter des Tl_4HgI_6 unter Berücksichtigung der Lagefehlordnung der Hg-Atome (53).

	Tl	Hg	I(1)	I(2)
x	0.3535(1)	0.0106(16)	0	0.3302(1)
y	-0.1465(1)	0.0400(4)	0	0.1454(1)
z	0.25	0	0.2848(2)	0
u_{11}	0.0401(3)	0.0531(29)	0.0282(4)	0.0301(5)
u_{22}	u_{11}	0.0539(20)	u_{11}	0.0285(5)
u_{33}	0.0519(6)	0.0236(10)	0.0245(8)	0.0275(6)
u_{12}	-0.0014(3)	0.0078(34)	0	-0.0011(3)
u_{13}	-0.0052(2)	0	0	0
u_{23}	$-u_{13}$	0	0	0

3.2.4. Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Struktur läßt deutlich I-Hg-I-Baugruppen erkennen, wie sie für Quecksilber(II)-halogenide charakteristisch sind. Zusätzliche, nicht kovalent gebundene I-Atome besetzen eine achtzählige Lage der Symmetrie m , die Tl-Kationen eine achtzählige Lage der Symmetrie 2.

Läßt man die Lagefehlordnung des Quecksilbers unberücksichtigt, so kommt ihm die Symmetrie $4/m$ zu. Die I-Hg-I-Hantel liegt in diesem Fall auf der vierzähligen Achse (Abbildung 3.1).

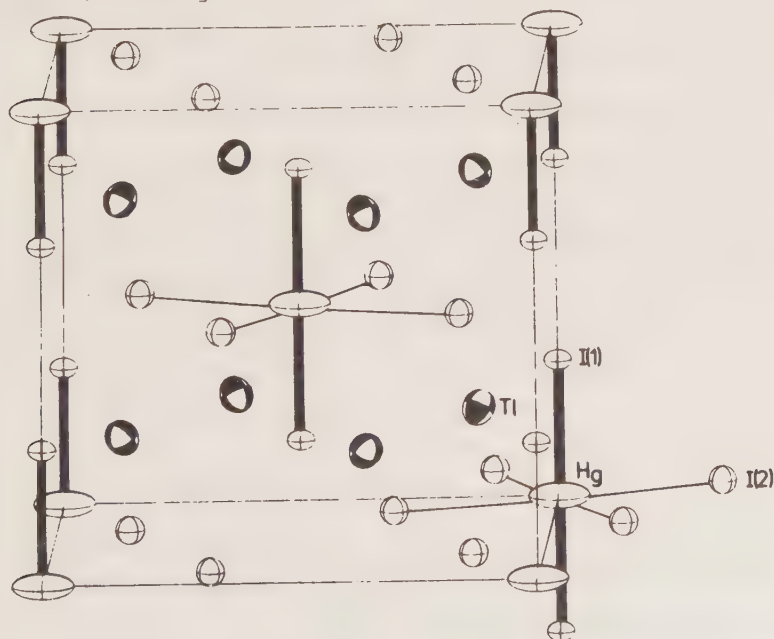


Abbildung 3.1 ORTEP-Zeichnung der Elementarzelle des Tl_4HgI_6 . Für die Hg-Atome sind nur die Schwerpunktlagen berücksichtigt.

Während für Chloro- und Bromokomplexe lineare HgX_2 -Gruppierungen den Normalfall darstellen (66,67), ist diese Anordnung bei Iodokomplexen ungewöhnlich, da infolge der größeren Stabilität der kovalenten Hg-I-Bindung meist eine Erweiterung der formalen sp-Hybridisierung am Quecksilber (26) zu sp^2 - oder sp^3 -Hybridisierung ermöglicht wird unter Ausbildung trigonal-planarer HgI_3 - bzw. tetraedrischer HgI_4 -Baueinheiten. Im Falle des Tl_4HgI_6 ist die effektive Koordinationszahl nach GRDENIC (66) beim Quecksilber sechs, denn durch vier zusätzliche Nachbarn wird die digonale Umgebung zu einem stark gestauchten Oktaeder ergänzt. Es liegt nahe, die Bindungen zu diesen Partnern als ionisch zu bezeichnen, denn die Abstände sind gegenüber den kovalent gebundenen Partnern um 28 % aufgeweitet (Tabelle 3.3). Der Mittelwert von 340 pm entspricht der Summe der Ionenradien von Hg^{2+} (116 pm) und I^- (216 pm). Berücksichtigt man die Verrückung der Hg-Atome aus den Schwerpunkten der gestauchten HgI_6 -Oktaeder, so ergeben sich für die Koordinationsverhältnisse am Quecksilber weitreichende Konsequenzen. Durch die Verschiebung auf eine äquatoriale Kante des Oktaeders hin geht die Linearität der I-Hg-I-Einheit verloren. Der Hg-I-Abstand in dieser Einheit wird dabei geringfügig vergrößert, während die Abstände zu den beiden I-Atomen auf der Kante im Sinne einer Bindungsverstärkung kürzer werden.

Tabelle 3.3 Abstände (in pm) und Winkel (in °) in der Struktur des Tl_4HgI_6 . Die Standardabweichungen sind hier und in allen folgenden Tabellen in Einheiten der letzten Stelle angegeben.

1. Koordination des Hg-Atoms (zur Bezeichnung vgl. Abb. 3.2)			
Hg - I(1)	266,6 (2)	I(1) - Hg - I(1) [']	163,1 (3)
Hg - I(2) ^a	311,2 (9)	I(1) - Hg - I(2) ^a	96,1 (2)
Hg - I(2) ^b	317,9 (9)	I(1) - Hg - I(2) ^b	94,6 (2)
Hg - I(2) ^c	372,2 (9)	I(1) - Hg - I(2) ^c	83,1 (2)
Hg - I(2) ^d	366,5 (9)	I(1) - Hg - I(2) ^d	84,2 (2)
2. Koordination des Tl-Atoms (zur Bezeichnung vgl. Abb. 3.3)			
Tl ^a - Tl ^b	391,4 (2)	I(1) ^a - Tl ^a - I(1) ^b	135,2 (1)
Tl ^a - I(1) ^{a,b}	362,9 (1)	I(2) ^a - Tl ^a - I(2) ^d	77,9 (1)
Tl ^a - I(2) ^{a,f}	360,7 (1)	I(2) ^b - Tl ^a - I(2) ^e	83,1 (1)
Tl ^a - I(2) ^{b,e}	349,8 (1)	I(2) ^c - Tl ^a - I(2) ^f	77,8 (1)
Tl ^a - I(2) ^{c,d}	378,0 (1)	I(2) ^b - I(2) ^a - I(2) ^c	70,7 (1)
I(2) ^a - I(2) ^b	482,0 (1)	I(2) ^a - I(2) ^b - I(2) ^c	49,3 (1)
I(2) ^a - I(2) ^c	422,3 (2)		
I(2) ^b - I(2) ^c	525,2 (1)		
I(2) ^a - I(2) ^d	464,2 (2)		

Die vier Hg-I-Abstände in der Äquatorialebene werden durch die nahezu senkrecht zur Kante erfolgte Verschiebung des Hg-Atoms in zwei Wertepaare aufgespalten. Die

beiden kürzeren Abstände liegen mit 311 pm und 318 pm etwa in der Mitte zwischen der Summe der kovalenten Tetraederradien von Hg und I (276 pm) und der Summe der Ionenradien (332 pm), während die beiden längeren Abstände mit 367 pm und 378 pm so groß sind, daß angenommen werden darf, daß die entsprechenden Iod-Atome nur noch wenig zur Koordination des Hg-Atoms beitragen.

Die Verschiebung des Hg-Atoms aus dem Schwerpunkt des gestauchten Oktaeders führt somit zur Bildung eines stark verzerrten HgI_4 -Tetraeders (Abbildung 3.2).

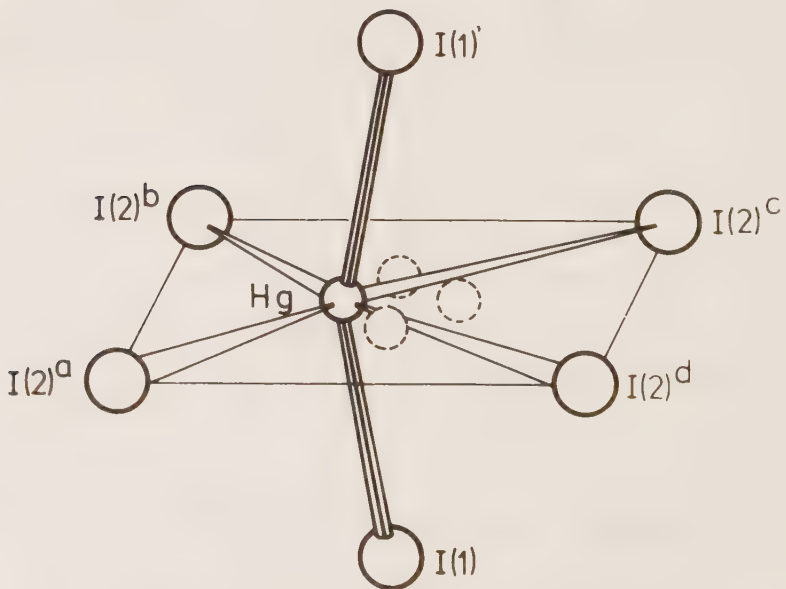


Abbildung 3.2 Koordination des Hg-Atoms im Tl_4HgI_6 mit den möglichen Positionen der Lagefehlordnung.

Die Thallium-Atome befinden sich in Lücken, die durch 2 Flächen und 2 Spitzen von 4 Oktaedern begrenzt werden. Hierbei bilden 6 Iod-Atome, die nur durch Ionenbindung an Quecksilber gebunden sind, ein trigonales Prisma, bei dem über zwei der Seitenflächen zusätzliche Iod-Atome liegen, die aus kovalenten HgI_2 -Gruppen stammen. Über der dritten Seitenfläche dieses oft als "bicapped trigonal prism" bezeichneten Polyeders befindet sich noch ein Thallium-Atom (Abbildung 3.3).

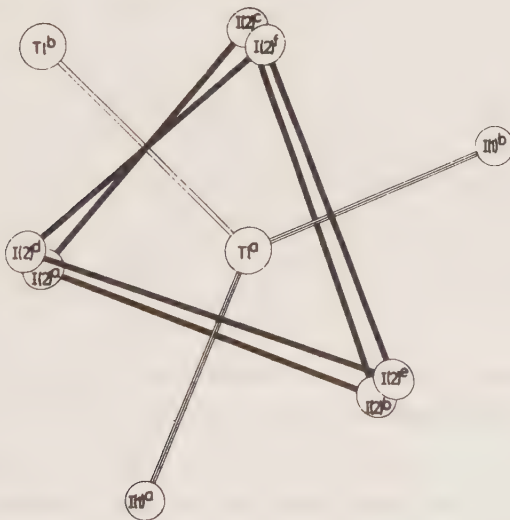


Abbildung 3.3 Projektion des Koordinationspolyeders um das Thallium-Atom in der Struktur des Tl_4HgI_6 .

Das Thallium-Atom im Inneren des trigonalen Prismas ist auf die Prismenkante verschoben, die dieser Fläche gegenüberliegt. Ähnliche Koordinationsverhältnisse wurden bei einer Vielzahl von Strukturbestimmungen an Thallium(I)-halogenometallaten und bei TlI gefunden. Allen Strukturen ist gemeinsam, daß ein trigonales Prisma als Teil des Koordinationspolyeders erkennbar ist, wobei durch zusätzliche Bindungen zu weiteren Halogen-Nachbarn eine Erweiterung der Koordination auf sieben (TlI und Tl_4PbI_6 (52)), acht (TlPbI_3 (52)) oder neun ($\text{Tl}_6\text{PbI}_{10}$ (47)) erfolgt. Die Tl-I-Abstände innerhalb dieser Polyeder sind meist stark differenziert. Die Mittelwerte der Abstände liegen bei 364 pm; dieser Wert wird auch bei der im CsCl-Typ kristallisierenden roten Modifikation des TlI beobachtet. Bedeutend kürzere Abstände liegen beim gelben TlI (335 pm) und beim $\text{Tl}_6\text{Ag}_2\text{I}_{10}$ (48) vor. Beim Tl_4HgI_6 betragen die Tl-I-Abstände 349 bis 378 pm.

Von Interesse sind die Beziehungen der Tl_4HgI_6 -Struktur zu der Grundstruktur des K_2PtCl_6 -Typs. In der Idealstruktur dieses A_2BX_6 -Typs bilden die großen A-Kationen mit den X-Anionen gemeinsam eine kubisch dichteste Packung in geordneter Verteilung (Cu_3Au -Typ), in der die Hälfte der von X-Anionen begrenzten Oktaederlücken durch hochgeladene B-Kationen besetzt ist. Diese, dem

Perowskit-Typ vergleichbare Anordnung, ist nur stabil, solange die Anionen X und die Kationen A vergleichbare Größe besitzen und das Radienverhältnis r_A/r_X nicht zu weit von 1 abweicht. Werden die A-Kationen zu klein, so wird die zwölfache Koordination der kubisch dichtesten Packung elektrostatisch ungünstig. Als Beispiel können die Alkali-hexaiodoplatinate(IV) dienen, bei denen die Salze der großen Kationen Cs^+ und Rb^+ noch kubisch kristallisieren, wohingegen beim kleineren Kation K^+ und auch beim Tl^+ eine tetragonale Verzerrung der Struktur gefunden wird (78).

Während in den kubischen Strukturen die Alkali-Kationen in Form einer annähernd tetragonalen Säule koordiniert sind, vor deren vier Seitenflächen zusätzliche Anionen liegen (Abbildung 3.4a), werden in den tetragonalen Strukturen durch eine Drehung der PtI_6 -Oktaeder um ca. 10° zwei trigonale Prismen mit einer gemeinsamen Prismenfläche gebildet (Abbildung 3.4b). Die A-Kationen, z.B. Tl^+ bei Tl_2PtI_6 , wandern in die Zentren dieser Prismen und erhalten eine achtfache Umgebung in Form eines "bicapped trigonal prism". Entsprechend der Stöchiometrie A_2BX_6 bleibt die Hälfte der Prismen unbesetzt. Wird die Drehung der BX_6 -Oktaeder weitergeführt, so wird der Abstand der Lücken in den Prismen so groß, daß weitere Metall-Kationen bis zur Stöchiometrie A_4BX_6 aufgenommen werden können (Abbildung 3.4c).

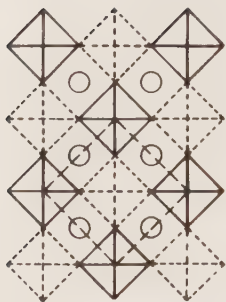


Abbildung 3.4a

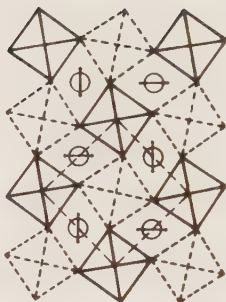


Abbildung 3.4b

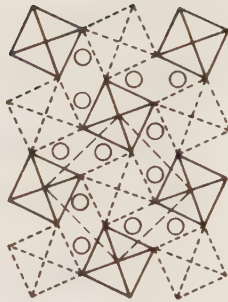


Abbildung 3.4c

Abbildung 3.4 Strukturelle Verwandtschaft zwischen den Strukturen von K_2PtCl_6 und Tl_4HgI_6 .

Durch die Drehung der BX_6 -Oktaeder wird die kub-oktaedrische Umgebung der A-Kationen (Abb. 3.4a) in die eines "bicapped trigonal prism" (Abb. 3.4b) übergeführt. Die Zentren der freibleibenden Prismen können von zusätzlichen A-Kationen besetzt werden (Abb. 3.4c).

Der Abbildung 3.5 ist die ORTEP-Zeichnung einer auf diese Weise entstehenden Doppelprismeneinheit zu entnehmen.

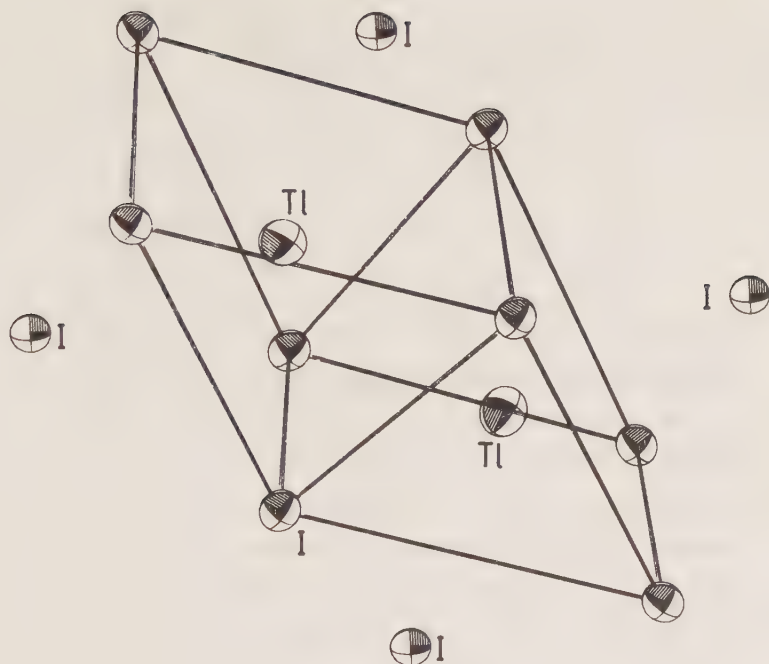
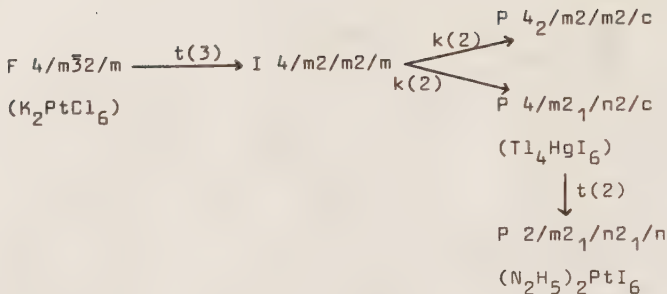


Abbildung 3.5 ORTEP-Zeichnung einer Doppelprismen-
einheit im Tl_4HgI_6 .

Die beschriebenen strukturellen Zusammenhänge werden durch die Synthese eines $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{PtI}_6$ unterstützt (78), bei dem die A-Teilchen durch eine kovalente Bindung gekoppelt sind. Zwischen den Raumgruppen dieser Verbindungen bestehen die folgenden Gruppe-Untergruppe-Beziehungen:



Betrachtet man bei der Diskussion der strukturellen Verwandtschaften nur die Packung der A- und X-Atome, so kann der Aufbau im Sinne von WELLS (79) als eine Stapelung von zweidimensionalen Netzen in c-Richtung beschrieben werden. In der Idealstruktur des K_2PtCl_6 -Typs wechseln quadratische $(4,4)$ -Netze der Zusammensetzung X_4 mit solchen der Stöchiometrie A_2X_2 , die jeweils um $1/4 \ 1/4 \ 1/4$ gegeneinander verschoben sind (Abbildung 3.6a). Hierbei ist die Hälfte der X_4 -Quadrate durch B-Kationen zentriert. In der Tl_4HgI_6 -Struktur wird das Netz der Stöchiometrie X_4 in ein solches aus 5-bindigen Atomen überführt, das gemäß der Notation $(5, \bar{3}_4)$ aus Drei- und Vierecken besteht. Die Hg-Atome zentrieren wiederum die Vierecke. Die A_2X_2 -Schicht geht durch Einbau zusätzlicher A-Atome in ein $(\bar{3}_4, 5)$ -Netz der Stöchiometrie A_4X_2 über, das aus dreibindigen A- und vierbindigen X-Atomen besteht, die gemeinsam Fünfecke bilden (Abbildung 3.6b).

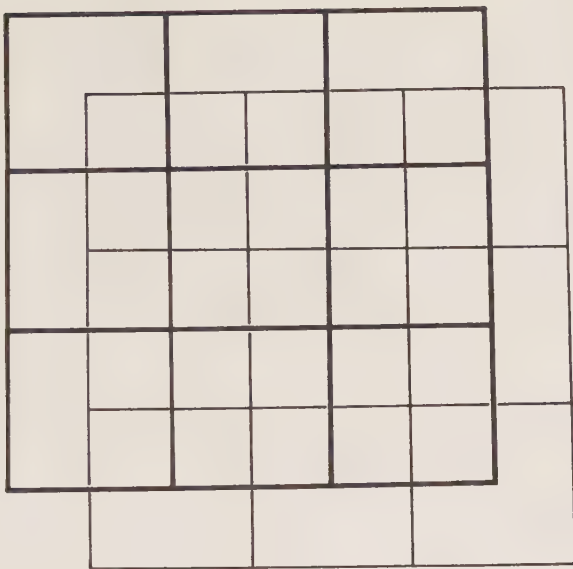


Abbildung 3.6a Stapelung der Netze in K_2PtCl_6

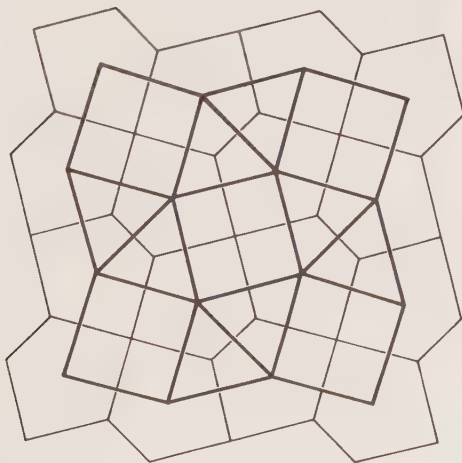


Abbildung 3.6b Stapelung der Netze in Tl_4HgI_6

Diese $(5, \frac{3}{4})$ - und $(\frac{3}{4}, 5)$ -Netze treten ebenfalls in einem sehr viel häufigerem Strukturtyp der gleichen stöchiometrischen Zusammensetzung A_4BX_6 auf, dem K_4CdCl_6 -Typ. K_4CdCl_6 kristallisiert rhomboedrisch in der Raumgruppe $R\bar{3}c$. Die zwei Formeleinheiten enthaltende Elementarzelle besitzt die Metrik $a = 855 \text{ pm}$, $\alpha = 90^\circ$ (19,80). Tabelle 3.4, die keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, enthält einige Vertreter dieses Strukturtyps.

Tabelle 3.4 Verbindungen, die im K_4CdCl_6 -Typ kristallisieren

Na_4MnCl_6 , K_4MnCl_6 , K_4MnBr_6 , Rb_4MnBr_6 ;
 NaK_3FeCl_6 ;
 $(NH_4)_4ZnCl_6$;
 K_4CdCl_6 , $(NH_4)_4CdCl_6$, Rb_4CdCl_6 , K_4CdBr_6 , $(NH_4)_4CdBr_6$, Rb_4CdBr_6 ;
 K_4PbF_6 , K_4PbCl_6 , Cs_4PbCl_6 , Cs_4PbBr_6 ;

In Abbildung 3.7a,b sind die Projektion der Elementarzelle im K_4CdCl_6 längs c (rhomboedrische Aufstellung), sowie die Stapelung der idealisierten $(5, \frac{3}{4})$ -Netze in c -Richtung dargestellt. In Wirklichkeit sind die Netze auf den Höhen $c = 0, 50$ gewellt, was in der Zeichnung durch die Strichverstärkung betont werden soll. Die kleineren X_4 -Quadrate sind durch B-Kationen (Cd^{2+}) zentriert. Die unterschiedliche Größe der Quadrate kommt dadurch zustande, daß die Umgebung des Cd fast ideal oktaedrisch

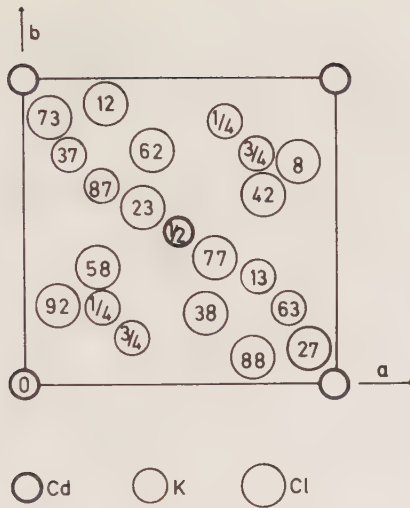


Abbildung 3.7a Projektion der K_4CdCl_6 -Struktur längs c

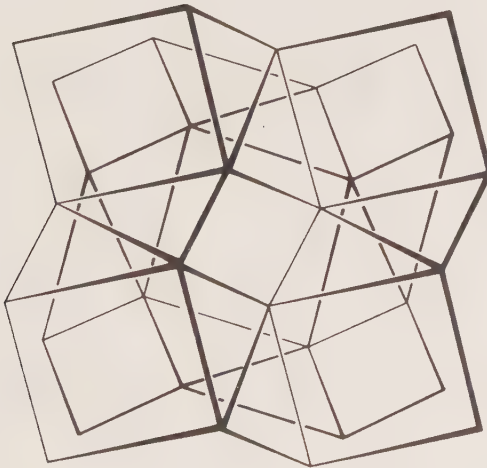


Abbildung 3.7b Stapelung der idealisierten $(5, \frac{3}{4})$ -Netze
im K_4CdCl_6 .

ist. Zwischen diesen Netzen liegen analog der Tl_4HgI_5 -Struktur ($\frac{3}{4}, 5$)-Netze der Stöchiometrie A_4X_2 auf den Höhen $c \approx 25, 75$.

Ein weiterer Strukturtyp der gleichen Stöchiometrie wurde singular im Tl_4PbI_6 (52) gefunden. Die Projektion der Elementarzelle längs c , sowie die idealisierten Baugruppen (PbI_6 -Oktaeder; Vierer-Einheiten aus trigonalen Prismen um die Tl-Atome (Tl_4I_{18} -Einheiten)) in derselben Projektion sind Abbildung 3.8a,b zu entnehmen. In dieser Struktur liegen zwar auch Doppelprismen als Koordinationspolyeder des Thallium vor, doch sind diese so zu Tl_4I_{18} -Einheiten verknüpft, daß in die entstehenden Kanäle PbI_6 -Oktaeder eingelagert werden können, die kantenverknüpfte Oktaederketten bilden.

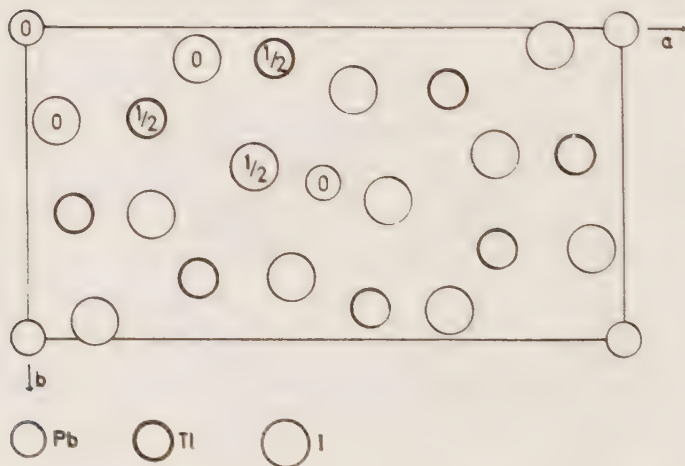


Abbildung 3.8a Projektion der Elementarzelle von Tl_4PbI_6 längs c .

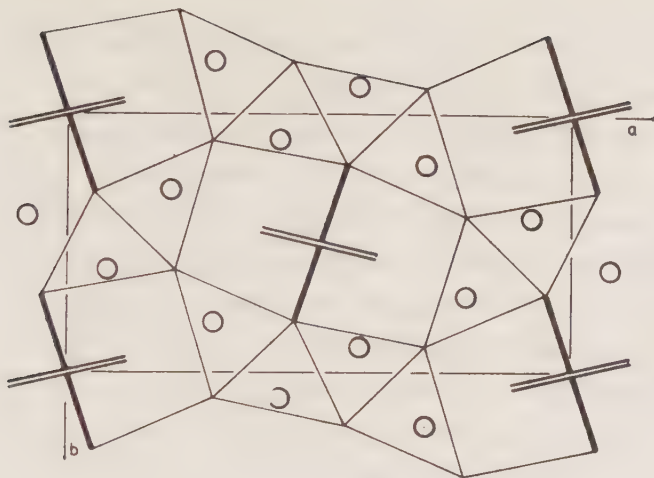


Abbildung 3.8b Idealisierte Baugruppen in der Projektion
der Elementarzelle von Tl_4PbI_6 längs c.

3.2.5. Weitere Verbindungen des Tl_4HgI_6 -Typs

Tabelle 3.5 Verbindungen, die im Tl_4HgI_6 -Typ kristallisieren

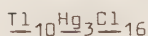
Verbindung	a pm	c pm	$V \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	c/a	Lit.
Tl_4HgI_6	943,5(3)	925,1(5)	823,5	0,980	53
Tl_4HgBr_6	897,8(2)	881,2(3)	710,3	0,982	1
$(\text{NH}_4)_4\text{HgI}_6$	985,7(4)	938,1(4)	911,4	0,952	
$(\text{NH}_4)_4\text{HgBr}_6$	901,1(31)	866,0(31)	703,2	0,961	1
Tl_4GeI_6	906,0(1)	992,1(2)	814,4	1,095	77
Tl_4MnI_6	911,4	976,7	811,3	1,072	81
Tl_4CdI_6	921,2(9)	957,4(16)	812,5	1,039	8
In_4CdI_6	903,4(10)	973,3(17)	794,3	1,077	8
In_4SnI_6					82

Neben den von GÖRZ (2) näher charakterisierten Verbindungen Tl_4HgBr_6 und $(\text{NH}_4)_4\text{HgBr}_6$ konnte im Rahmen dieser Arbeit die hygroskopische Verbindung $(\text{NH}_4)_4\text{HgI}_6$ durch trockenes Erhitzen erhalten und tetragonal indiziert werden. Vom Tl_4GeI_6 existiert eine vollständige Röntgenstrukturanalyse (77), was insofern interessant ist, als das c/a-Verhältnis ca. 10% größer als 1 ist, während es bei den Hg-Verbindungen ca 2-5% kleiner als 1 ist. Dies ist auf die nur sehr leicht verzerrt oktaedrische Umgebung des Germaniums im Vergleich zur (2+4)-Koordination des Quecksilbers zurückzuführen. Diese Tatsache zeigt sich ebenfalls bei der von SEIFERT et al. dargestellten Verbindung Tl_4MnI_6 (81). Analog konnten von mir die Verbindungen Tl_4CdI_6 und In_4CdI_6 , die von AMMLUNG, SHRIVER, KAMIMOTO und WHITMORE synthetisiert wurden (8), tetragonal indiziert werden. Bei diesen Verbindungen waren nur die Netzebenenabstände aus der Pulveraufnahme angegeben (82). Deswegen sind die Standardabweichungen der Gitterkonstanten nur befriedigend. Aus diesem Grunde konnte ein In_4SnI_6 (82), das vermutlich die gleiche Struktur besitzt, nicht indiziert werden.

3.3. Untersuchungen an den thallium(I)-reichen Phasen $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{X}_{16}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)

Dem Zustandsdiagramm des Systems $\text{HgCl}_2/\text{TlCl}$, das von HUART (6) untersucht wurde, ist zu entnehmen, daß die Verbindung $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ keinen kongruenten Schmelzpunkt hat, d.h. unter Zersetzung schmilzt. Eigene thermoanalytische Untersuchungen (DTA, TGA) haben gezeigt, daß der inkongruente Schmelzpunkt bei 268°C liegt, im offenen System jedoch schon bei ca. 200°C Gewichtsverlust durch Absublimation von HgCl_2 festzustellen ist. Als einziger Rückstand verbleibt TlCl . Zur Darstellung polykristalliner Proben konnten stöchiometrische Mengen von HgCl_2 und TlCl in evakuierten Glasampullen bei ca. 200°C umgesetzt werden. Einkristalle konnten vom $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ durch kurzes Erwärmen einer wäßrigen Suspension von TlCl und HgCl_2 im Molverhältnis 4 : 1 und anschließender langsamer Kristallisation erhalten werden. Eine Verbindung $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Br}_{16}$ konnte nicht synthetisiert werden. Allerdings lassen sich durch zweitägiges Erhitzen stöchiometrischer Mengen TlCl , TlBr , HgCl_2 und HgBr_2 in einer geschlossenen Glasampulle bei ca. 200°C Mischkristalle $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16-x}\text{Br}_x$ herstellen, bei denen etwa $2/3$ der Halogenplätze durch Brom besetzt sind ($x \approx 10$)(73).

3.3.1. Röntgenographische Charakterisierung des



Die Anfertigung von Filmaufnahmen der farblosen, luftstabilen, dünnen Blättchen zur Bestimmung der Zellmetrik und Raumgruppe bereitete Schwierigkeiten, da die dünnen Kristalle gegen mechanische Beanspruchung sehr empfindlich sind. Es ergab sich eine innenzentrierte tetragonale Zelle, wobei die Normale der Blättchenebene der $[001]$ -Richtung entsprach. Nur bei sehr dünnen Blättchen waren Intensitätsunterschiede zwischen Reflexen hkl und khl festzustellen; bei dickeren Kristallen wurde durch Zwillingsbildung die LAUE-Symmetrie $4/mmm$ vorgetäuscht. Durch außerordentlich langsame Kristallisation konnten auch kompaktere Kristalle erhalten werden, die jedoch ebenfalls bei mechanischer Beanspruchung, z.B. Versuchen zur Herstellung von Kristallkugeln, zerstört wurden.

Kristalldaten:

Formelgewicht 3212,70

Raumgruppe $I4/m - C_{4h}^5$ (Nr.87 d.Int.Tab.(74))

Verfeinerte Gitterkonstanten aus 29 standardisierten

Pulverreflexen $a = 849,0(2) \text{ pm}$

$c = 2372,9(6) \text{ pm}$

Volumen $1710,5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

Formeleinheiten 2

Dichten $d_{\text{pyk}} = 6,28 \text{ g/cm}^3$

$d_{\text{rö}} = 6,24 \text{ g/cm}^3$

3.3.2. Strukturbestimmung

Für die Strukturbestimmung wurde ein kompakter Kristall ausgewählt, der einer Kugelform möglichst angenähert war ($R = 0,085(20)$ mm; $3,6 \leq \mu \cdot R \leq 6,2$), da infolge der hohen Absorption ($\mu = 592,8 \text{ cm}^{-1} (\text{Mo}_{K\alpha})$) bei einer Absorptionskorrektur für Blättchenproben mit noch größeren Fehlern zu rechnen war.

Eine vollständige Messung erfolgte im Scan-Bereich $(0,80 + 0,20 \tan \theta)^\circ$ mit einer Geschwindigkeit von $0,15^\circ \text{sec}^{-1}$. Insgesamt wurden die Intensitäten von 5008 Reflexen in einer halben Reflexionskugel ($3^\circ \leq \theta \leq 28^\circ$) gemessen. Die Mittelung in der LAUE-Gruppe 4/m ergab einen Satz von 987 unabhängigen Daten mit einer Abweichung zwischen symmetrieäquivalenten Reflexen von 10,5% als innerem Standard. Der Übergang zur höhersymmetrischen LAUE-Gruppe 4/mmm ergab bei einer annähernden Halbierung der Reflexzahl lediglich eine Verschlechterung auf 25%. Während die schlechte Übereinstimmung der Intensitäten symmetrieäquivalenter Reflexe auf den Einfluß der Absorption zurückgeführt werden kann, ist die weitgehende Übereinstimmung zwischen hkl- und khl-Reflexen entweder strukturebedingt oder Folge einer Mikroverzwilligung des untersuchten Kristalls.

Da die Intensitätsstatistik einen eindeutigen Hinweis auf Zentrosymmetrie lieferte, konnte die Strukturbestimmung

mung durch automatische zentrosymmetrische direkte Methoden (83,84) mit dem SHELX-76-Programm (75) erfolgen. Es wurden für 50 Reflexe Phasen gefunden ($E \leq 1,2$) und aus der E-map vier Lösungen für die Schwermetallparameter erhalten. Nur für ein Modell lieferte die FOURIER-Synthese ein sinnvolles Modell. Dessen Verfeinerung erfolgte durch Full-Matrix Least-Squares-Rechnungen, die unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter, Wichtung ($w \sim 1/(\sigma_F^2 + 10^{-5} F^2)$) und Extinktion ($F_{\text{kor}} = F_{\text{ber}} \cdot (1 - \chi F^2 / \sin \theta)$, $\chi = 2,8 \cdot 10^{-4}$) bei $R_w = 0,151$ ($R_w = \sum w^{1/2} ||F_o| - |F_c|| / \sum w^{1/2} |F_o|$) konvergierte. Trotz des gegenüber des inneren Standards höheren R-Werts scheiterten weitere Verfeinerungsversuche.

Die Standardabweichungen der Ortsparameter entsprechen den für diesen Stand der Verfeinerung zu erwartenden Werten. Für die Koeffizienten der anisotropen Temperaturparameter muß mit Verfälschungen infolge der unvollständigen Absorptionskorrektur gerechnet werden. Allerdings sind auch keine Auffälligkeiten zu erkennen, die etwa als Hinweis auf eine Lagefehlordnung oder ein Split-Modell gedeutet werden können. Ebenso waren in der Differenz-FOURIER-Synthese keine zusätzlichen Elektronendichtemaxima enthalten.

Die weitgehende Übereinstimmung der Intensitäten der Reflexe hkl und khl ist offensichtlich strukturbedingt,

da mit Ausnahme von Hg(1) für alle Atome $x \approx 1/2-y$ gilt, eine Beziehung, die zur Raumgruppe I4/mcm führt. Eine Analyse der Varianz zeigt, daß erhebliche Fehler besonders bei intensitätsschwachen Reflexen mit $F_0 \leq 3\sigma$ zu finden sind. Da die Fehler bei $I_{hkl} \gg I_{khl}$ besonders hoch sind, wird eine zusätzliche Verfälschung der Messung durch Mikroverzwilligung vermutet. Leider konnte bisher kein besseres Kristallmaterial gefunden werden, so daß die Bemühungen auf dem bisher erreichten Stand beendet wurden, zumal das Strukturmodell chemisch sinnvoll und in sich konsistent ist.

Die Parameter der Struktur sind in Tabelle 3.6 zusammengestellt.

3.3.3. Strukturbeschreibung und Diskussion

Eine Projektion der Struktur des $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$ längs der tetragonalen Achse ist der Abbildung 3.9 zu entnehmen; einige relevante Abstände und Winkel sind in der Tabelle 3.7 zusammengestellt.

Die Quecksilber-Atome Hg(1) und Hg(2) sind kristallographisch nicht äquivalent und zeigen unterschiedliche Koordination. Während beim Hg(1) der Lagesymmetrie 4/m die für Chloromercurate übliche (2+4)-Koordination gefunden wird, besitzt Hg(2) mit der Lagesymmetrie $\bar{4}$ eine nahezu unverzerrt tetraedrische Umgebung. Die Aufweitung

	Hg(1)	Hg(2)	Tl(1)	Tl(2)	Cl(1)	Cl(2)	Cl(3)	Cl(4)
x	0	0	0,1689(3)	0	0	0,3315(22)	0	0,3404(16)
y	0	1/2	0,3641(3)	0	0	0,1526(19)	0	0,1624(13)
z	0	1/4	0,0896(1)	0,2581(3)	0,0995(12)	0	0,3971(17)	0,1865(7)
u ₁₁	0,0453(19)	0,0578(16)	0,0438(11)	0,0596(18)	0,0239(48)	0,0443(85)	0,0239(52)	0,0485(64)
u ₂₂	u ₁₁	u ₁₁	0,0467(12)	u ₁₁	u ₁₁	0,0276(69)	u ₁₁	0,0259(46)
u ₃₃	0,0460(40)	0,0377(28)	0,0528(16)	0,0818(44)	0,0484(139)	0,0695(124)	0,1137(190)	0,0736(94)
u ₂₃	0	0	-,0052(10)	0	0	0	0	0,0150(53)
u ₁₃	0	0	-,0034(10)	0	0	0	0	0,0158(62)
u ₁₂	0	0	-,0056(18)	0	0	0,0135(66)	0	0,0179(47)

Tabelle 3.6 Orts- und Temperaturparameter des Tl₁₀Hg₃Cl₁₆

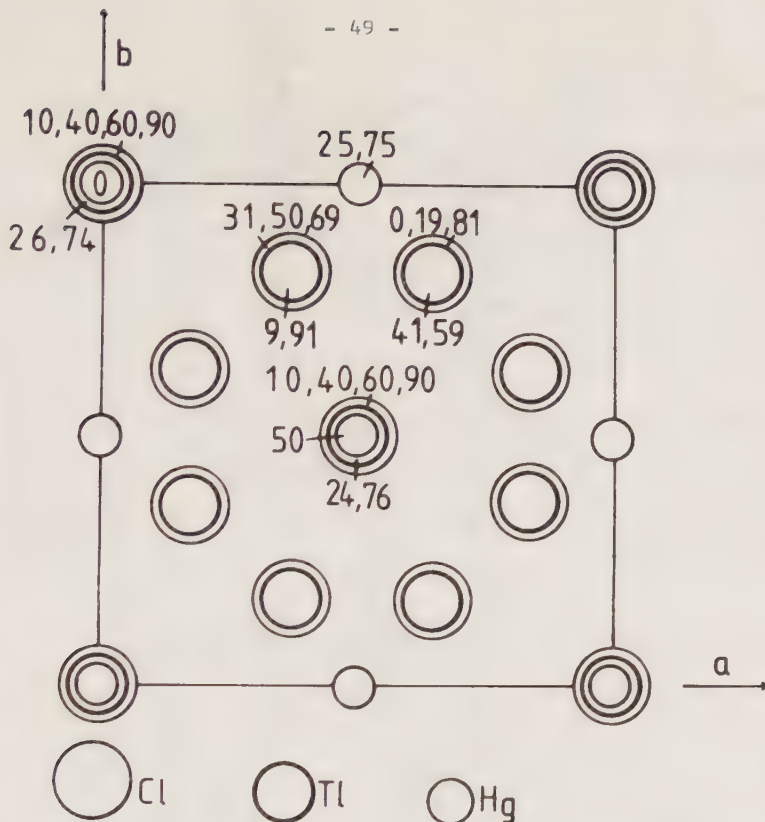


Abbildung 3.9 Projektion der Elementarzelle des $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ längs c

der Hg-Cl-Abstände von 236 pm in der digonalen Cl-Hg(1)-Cl-Baugruppe auf 245 pm im Tetraeder um Hg(2) entspricht den Erwartungen.

Die Struktur von $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ (Abbildung 3.10) ist meines Wissens nach der erste Fall einer Verbindung, in der

Tabelle 3.7 Wichtige Abstände und Winkel im $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$

Koordination des Hg(1) (gestauchter Oktaeder):

Hg(1) - Cl(1)	236,0(3)	2x
Hg(1) - Cl(2)	309,8(17)	4x
Cl(1) - Hg(1) - Cl(2)	90,0	
Cl(1) - Hg(1) - Cl(1)	180,0	

Koordination des Hg(2) (Tetraeder):

Hg(2) - Cl(4)	245,1(5)	4x
Cl(4) - Hg(2) - Cl(4)	112,2(5)	
Cl(4) - Hg(2) - Cl(4)	104,1(5)	

Koordination des Tl(1) ("bicapped trigonal prism"):

Tl(1) - Tl(1)	368,1(4)	
Tl(1) - Cl(2)	310,6(14)	
Tl(1) - Cl(2)	347,0(16)	
Tl(1) - Cl(2)	334,9(14)	
Tl(1) - Cl(4)	321,6(15)	
Tl(1) - Cl(4)	340,4(14)	
Tl(1) - Cl(4)	363,9(15)	
Tl(1) - Cl(1)	341,6(4)	
Tl(1) - Cl(3)	305,5(5)	

Koordination des Tl(2) ("bicapped antiprism"):

Tl(2) - Cl(4)	362,5(15)	4x
Tl(2) - Cl(4)	343,2(13)	4x
Tl(2) - Cl(1)	376,0(3)	
Tl(2) - Cl(3)	330,0(4)	

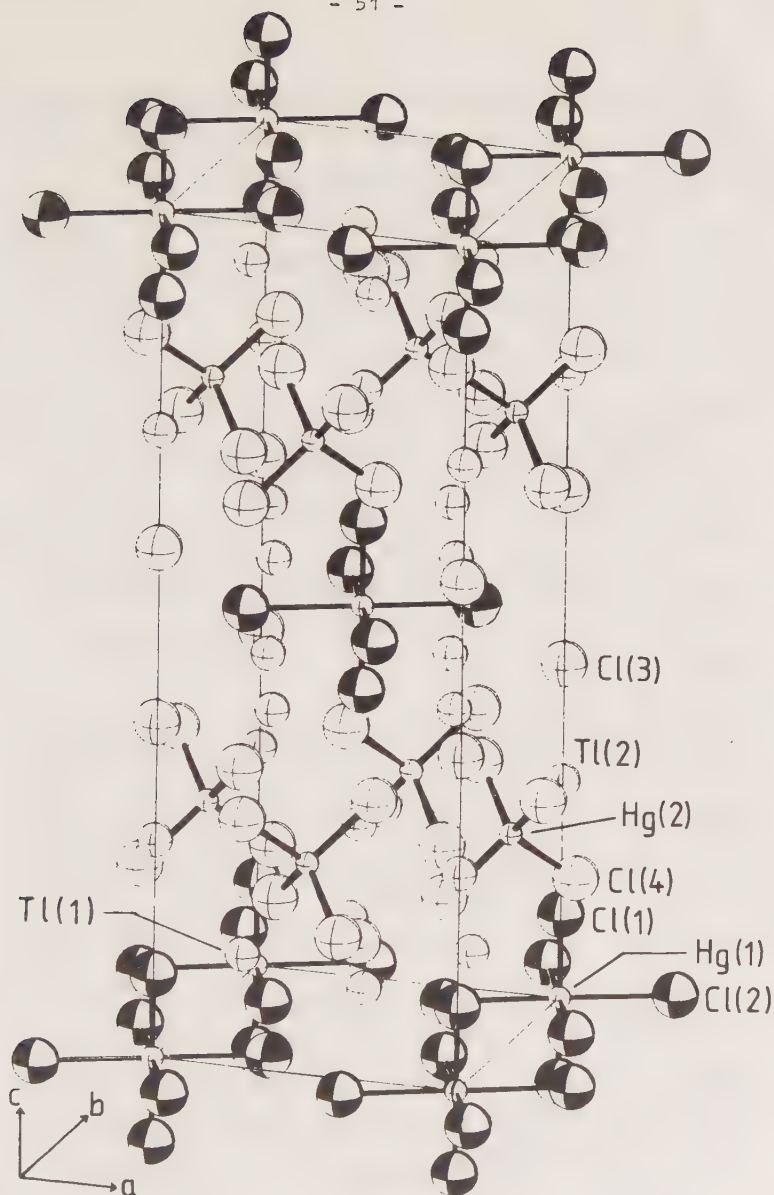


Abbildung 3.10 ORTEP-Zeichnung der Elementarzelle
des $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$

nebeneinander HgCl_2 - und HgCl_4 -Baugruppen auftreten. Überhaupt ist festzustellen, daß im Gegensatz zu Bromo- und Iodomercuraten(II) bei Chlorokomplexen nur in sehr wenigen Fällen tetraedrische HgCl_4 -Anionen gefunden wurden. Einer dieser Fälle ist Cs_3HgCl_5 , wo das Quecksilber-Atom von vier Chlor-Atomen im Bereich von 244 - 254 pm verzerrt tetraedrisch umgeben ist (85).

Das Tl(1) ist ähnlich wie das Thallium im Tl_4HgBr_6 -Typ in Form eines "bicapped trigonal prism" von acht Chlor-Atomen umgeben (Tabelle 3.7). Vor der dritten Seitenfläche befindet sich ein Thallium-Atom ($d(\text{Tl-Tl}) = 368$ pm). Bei den Tl-Cl-Abständen ($d(\text{Tl-Cl}) = 305 - 364$ pm) fällt auf, daß der kürzeste Tl-Cl-Abstand mit 305 pm wesentlich kürzer ist als im TlCl (332 pm).

Das Tl(2) ist dagegen im Bereich von 330 - 376 pm von zehn Chlor-Atomen umgeben. Es wird ein verzerrtes quadratisches Antiprisma gebildet, über dessen beiden Quadratiflächen zwei weitere Chlor-Atome liegen ("bicapped antiprism" (86)). Dieses Auftreten der antiprismatischen Koordination um das Thallium scheint bemerkenswert. Elektrostatisch ist für isolierte Komplexe MX_8 die antiprismatische Anordnung der Liganden günstiger als die würfelförmige Umgebung. Bei einer dreidimensionalen Verknüpfung treten jedoch im Falle gleichgroßer Anionen Probleme bei der lückenlosen Erfüllung des Raumes auf, so daß hier

aus sterischen Gründen der hochsymmetrische Würfel bevorzugt wird.

Die antiprismatischen TlCl_8 -Einheiten sind über Kanten mit vier benachbarten Gruppen zu Schichten verknüpft (Abbildung 3.11), die in der Elementarzelle bei $z = 1/4$ und $3/4$ parallel zur (ab)-Ebene verlaufen. Am Aufbau

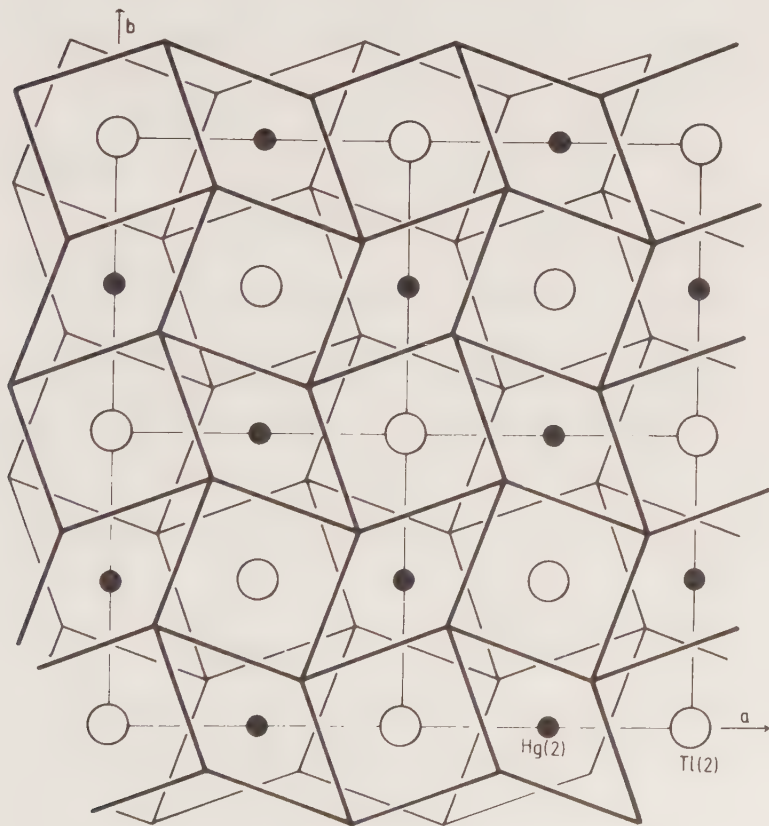


Abbildung 3.11 $[\text{Tl(2)Hg(2)Cl(4)}]^-$ -Schichtpaket bei $z = 3/4$.

dieses Netzwerks sind nur die $\text{Cl}(4)$ -Atome beteiligt, die zu den tetraedrischen HgCl_4 -Gruppen gehören. So entsteht ein $[\text{TlHgCl}_4]$ -Schichtpaket, dem formal eine negative Ladung zukommt.

Der Aufbau dieser Schicht läßt sich zwanglos aus einem Ausschnitt aus dem TlCl -Gitter herleiten, bei dem die TlCl_8 -Würfel der Elementarzelle über gemeinsame Seitenflächen zu einem ${}^2_\infty[\text{TlCl}_8]$ -Schichtpaket verknüpft sind. Wird nun jeder zweite Würfel durch Drehung der Deckfläche um $22,5^\circ$ gegeneinander in ein Antiprisma überführt, so gehen die restlichen Würfel in die Geometrie eines Bisdisphenoids über. Die Umgebung der Zentren des Bisdisphenoids besteht aus zwei ineinandergestellten Tetraedern mit kürzeren und längeren Metall-Halogen-Abständen. Sie sind zur Aufnahme der Hg(II) -Kationen geeignet, während die Zentren der Antiprismen weiterhin von Tl(I) belegt werden. Zwischen jeweils zwei dieser Schichtpakete befindet sich bei $z = 0$ und $z = 1/2$ eine Schicht, die aus HgCl_6 -Oktaedern, Tl^+ -Kationen und isolierten Cl^- -Anionen besteht. Damit läßt sich die Struktur des $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ formulieren als $8 \text{ Tl}(1)^+ \cdot 2 {}^2_\infty[\text{Tl}(2)\text{Hg}(2)\text{Cl}(4)]^- \cdot [\text{Hg}(1)\text{Cl}(1)_2\text{Cl}(2)_4]^{4-} \cdot 2 \text{ Cl}(3)^-$.

Die vorliegende Struktur kann analog dem Tl_4HgI_6 auch als Stapelung von zweidimensionalen Netzen nach WELLS (79)

beschrieben werden. Läßt man alle Hg- und Tl(1)-Atome zunächst außer Betracht, so liegt im $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ eine Folge von $(5, \frac{3}{4})$ -Netzen aus 5-bindigen Chlor-Atomen (A- und A'-Netz), sowie $(\frac{3}{4}, 5)$ -Netzen aus 3-bindigen Tl- und 4-bindigen Cl-Atomen (B- und B'-Netz) längs c vor (Abbildung 3.12a-d). A und B werden durch eine $\bar{4}$ -Operation in A' bzw. B' übergeführt. Zusätzlich werden auf $z = 1/4$ und $3/4$ die zum $[\text{TlHgCl}_4]^-$ -Schichtpakete gehörigen Tl- und Hg-Atome, sowie zwei zusätzliche Hg-Atome im Ursprung und Zentrum der Zelle eingefügt. Die Stapelung hat die Tabelle 3.8 zu entnehmende Schichtfolge. Ein Vergleich mit der Stapelung im Tl_4HgI_6 zeigt, daß dort nur vier Schichten (A und B) in der Folge ABAB in der Elementarzelle vorliegen, wogegen sich im $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ eine Zehnschichtenfolge findet. Dabei entsprechen fünf Schichten jeweils der Anordnung im Tl_4HgI_6 ; zwischen diese durch Cl^- -Anionen begrenzten Schichtpakete werden die Hg(2)- und Tl(2)-Atome eingelagert.

Die Schwingungsspektren vom $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ werden in Kapitel 4 diskutiert.

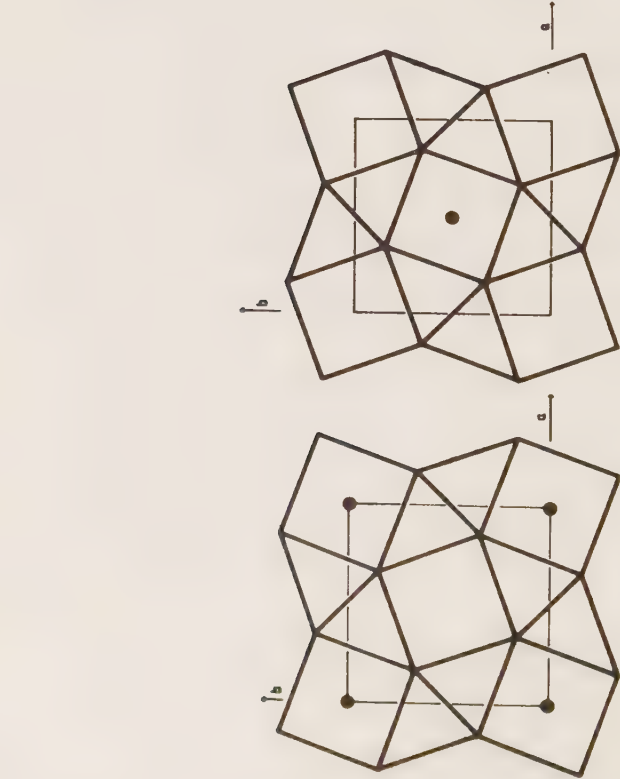


Abbildung 3.12a

Abbildung 3.12b

$(5,3)$ -Netz aus Chlor-Atomen (A'-Netz). Die Hg-Atome zentrieren die Quadrate (A-Netz). Die eingezeichneten Hg-Atome zentrieren die Quadrate nur bei $z = 1/2$ im Netz bei $z = 0$

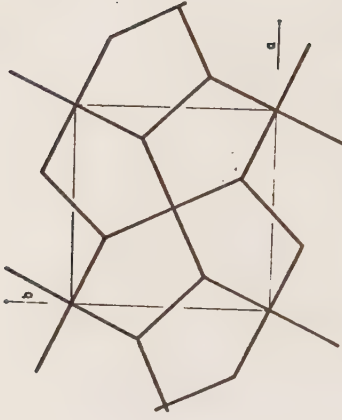


Abbildung 3.12c
 $(3,5)$ -Netz (B-Netz)

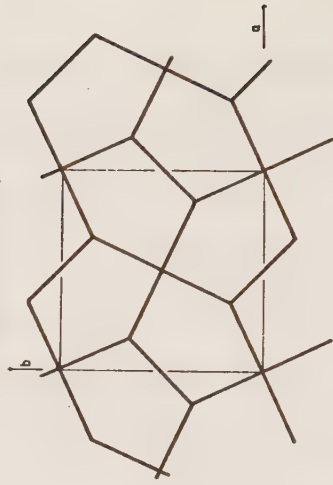


Abbildung 3.12d
B'-Netz

3.4. Untersuchungen an den Phasen TlHgX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Die Verbindungen TlHgCl_3 und TlHgBr_3 können polykristallin durch Erhitzen in einer evakuierten Glasampulle bei 200°C aus Mischungen von TlX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) und HgX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) im Verhältnis 1 : 1 dargestellt werden. Einkristalle sind erhältlich durch Auflösen stöchiometrischer Mengen der Edukte in Wasser und langsames Auskristallisieren. Lückenlose Mischkristallbildung zwischen TlHgCl_3 und TlHgBr_3 (73) zeigt an, daß diese Verbindungen isomorph sind. Eine Verbindung " TlHgI_3 " konnte nicht synthetisiert werden. Allerdings lassen sich Mischkristalle $\text{TlHgBr}_{3-x}\text{I}_x$ durch trockenes Erhitzen von stöchiometrischen Mengen TlBr , TlI , HgBr_2 und HgI_2 in evakuierten Glasampullen bei ca. 200°C herstellen, bei denen bis zu etwa 1/3 der Halogenplätze durch Iod besetzt sind ($x \approx 1$).

3.4.1. Röntgenographische Charakterisierung des TlHgCl_3

TlHgCl_3 kristallisiert in farblosen, luft- und lichtstabilen Nadeln. Die Nadelachse ist die $[010]$ -Richtung; längs dieser Achse neigen die Kristalle zu Verwachsungen. Die Kristalldaten von HUART (5) konnten bestätigt werden.

Kristalldaten:

Formelgewicht	511,32
Raumgruppe	$\text{Pnma} - D_{2h}^{16}$ (Nr. 62. d.Int.Tab.(74))

Gitterkonstanten	$a = 915,3 \text{ pm}$
	$b = 435,5 \text{ pm}$
	$c = 1405,6 \text{ pm}$
Volumen	$560,3 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten	4
Dichte	$d_{\text{rö}} = 6,06 \text{ g/cm}^3$

3.4.2. Erstellung des Datensatzes

Die Messung erfolgte im Scan-Bereich $(1,20 + 0,20 \tan \theta)^\circ$ mit einer Geschwindigkeit von $0,30^\circ \text{sec}^{-1}$ an einer Kristallnadel mit den Abmessungen $0,04(1) \times 0,04(1) \times 0,48(1) \text{ mm}$. Der lineare Absorptionskoeffizient (μ_{Na}) betrug $297,15 \text{ cm}^{-1}$. Es ergab sich damit $\mu \cdot R = 1,2$ für eine Einstellung senkrecht zur Nadelachse. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen. Insgesamt wurden 2885 Reflexe in der halben Reflexionskugel im Bereich $3^\circ \leq \theta \leq 22^\circ$ gemessen. Nach Mittelung über die symmetrieäquivalenten Reflexe verblieben 763 unabhängige Daten.

3.4.3. Modellfindung und Strukturverfeinerung

Bei der Strukturbestimmung wurden sowohl die Raumgruppe als auch die Atomparameter von der Verbindung NH_4CdCl_3 übernommen (19). Die Verfeinerung erfolgte durch Full-Matrix Least-Squares-Rechnung mit dem SHELX-76-Programm (75). Alle Atome wurden isotrop bis $R = 0,101$

($R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$) und anisotrop bis $R = 0,060$ verfeinert. Bei einer weiteren Verfeinerung durch Einführung von Gewichten ($w \sim 1 / (\sigma_F^2 + 10^{-5} F^2)$) und einer Extinktionskorrektur ($F_{\text{korr}} = F_{\text{ber}} \cdot (1 - x \cdot F^2 / \sin \theta)$) sank der R_w -Wert ($R_w = \sum w^{1/2} \Delta / w^{1/2} |F_o|$) auf 0,036. Für x ergab sich $9,3 \cdot 10^{-4}$. Die Orts- und Temperaturparameter sind Tabelle 3.9 zu entnehmen.

Tabelle 3.9 Orts- und Temperaturparameter des TlHgCl_3

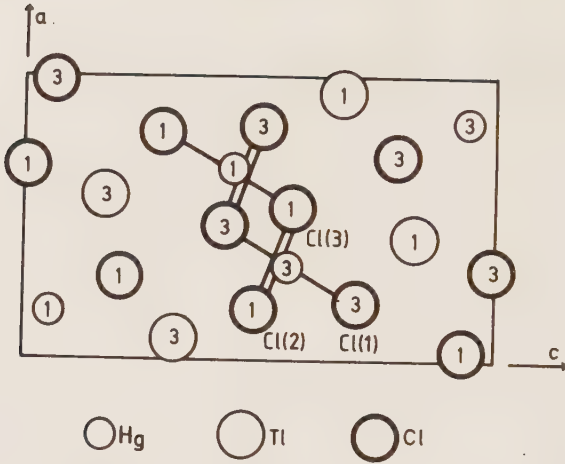
Atom	x	y	z
Tl	0,44865(7)	0,25	0,83099(4)
Hg	0,17520(6)	0,25	0,04592(4)
Cl(1)	0,26785(42)	0,25	0,20333(24)
Cl(2)	0,15591(38)	0,25	0,48427(27)
Cl(3)	0,04597(37)	0,25	0,89654(26)
Atom	u_{11} u_{12} u_{13}	u_{22} u_{23}	u_{33}
Tl	0,0473(4) 0,0 0,0016(3)	0,0360(4) 0,0	0,03258(3)
Hg	0,0398(3) 0,0 -0,0075(2)	0,0361(4) 0,0	0,0256(3)
Cl(1)	0,0385(16) 0,0 -0,0053(13)	0,0376(17) 0,0	0,0257(14)

Fortsetzung Tabelle 3.9

Atom	u_{11} u_{12} u_{13}	u_{22} u_{23}	u_{33}
Cl(2)	0,0359(15) 0,0 -0,0024(13)	0,0257(16) 0,0	0,0323(15)
Cl(3)	0,0360(15) 0,0 -0,0044(13)	0,0399(17) 0,0	0,0237(14)

3.4.4. Strukturbeschreibung und Diskussion

Im TlHgCl_3 , das ähnlich dem NH_4CdCl_3 kristallisiert, liegen Doppeloktaederketten aus verzerrten HgCl_6 -Oktaedern vor, die durch Tl^+ -Ionen zusammengehalten werden. Abb. 3.13a,b enthält die Projektion der Elementarzelle längs b, sowie die Projektion von sechs Elementarzellen mit den stilisierten Doppeloktaederketten. Die HgCl_6 -Oktaeder bestehen aus drei kristallographisch verschiedenen Chlor-Atomen, wobei sich durch die Verknüpfung $[\text{HgCl}(1)_{1/1}\text{Cl}(2)_{2/2}\text{Cl}(3)_{3/3}]^-$ die Stöchiometrie HgCl_3^- ergibt. Das Thallium-Atom ist von neun Chlor-Atomen in Form eines "tricapped trigonal prism" umgeben, d.h. daß vor allen drei Seitenflächen des trigonalen Prismas Chlor-Atome liegen (Abb. 3.14). Die Abstände und Winkel sind Tabelle 3.10 zu entnehmen.



(Höhenangabe in $\frac{n \cdot b}{4}$)

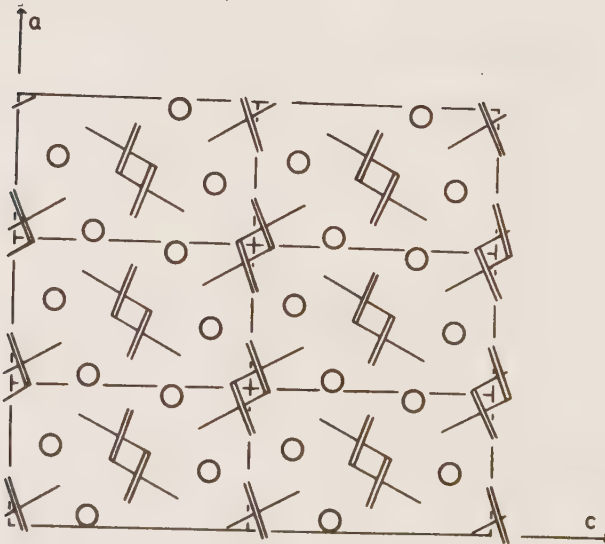


Abbildung 3.13a,b Projektion der Elementarzelle des TlHgCl_3 längs b; Projektion von sechs Elementarzellen mit den stilisierten Doppeloktaederketten

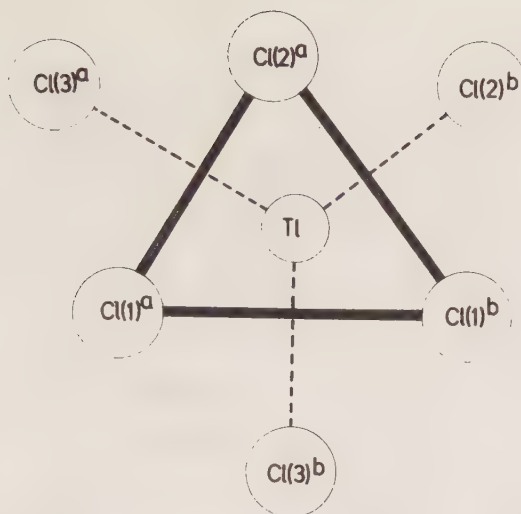


Abb. 3.14 Umgebung des Thallium im TlHgCl_3
("tricapped trigonal prism").

Tabelle 3.10 Abstände und Winkel im TlHgCl_3

Polyeder um Hg:		Polyeder um Tl:	
Hg - Cl(1)	237,0(4)	Tl - Cl(2) ^b	321,6(4)
Hg - Cl(3)	241,0(4)	Tl - Cl(2) ^a	320,9(3)
Hg - Cl(2)	2x 280,8(2)	Tl - Cl(1) ^a	342,2(3)
Hg - Cl(3)	2x 308,1(3)	Tl - Cl(1) ^b	344,8(3)
Cl(1)-Hg-Cl(3)	171,6(12)	Tl - Cl(3) ^b	332,0(4)
		Tl - Cl(3) ^a	379,9(4)
		Cl(2) ^b -Tl-Cl(3) ^a	112,1(1)
		Cl(2) ^b -Tl-Cl(3) ^b	128,3(1)
		Cl(3) ^a -Tl-Cl(3) ^b	119,6(1)

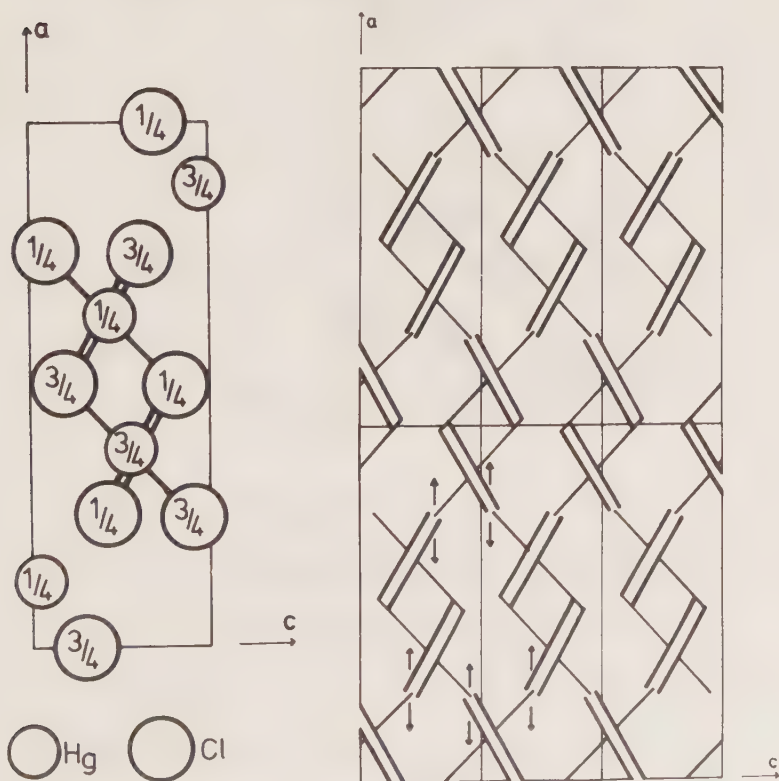
Bemerkenswert an diesem Strukturtyp ist, daß in ihm die verschiedensten Vertreter der Stöchiometrie ABX_3 kristallisieren. So können auftreten als A-Kationen Tl, K, Rb, Cs, Na, NH_4 , als B-Kationen Cd, Mn, Fe, Pb, Hg und als X-Anionen Cl, Br, I und sogar NCO. Als exemplarische Verbindungen ohne Anspruch auf Vollständigkeit seien aufgeführt:

TlCdI ₃	TlHgBr ₃	TlHgCl ₃ (5)	KHg(NCO) ₃ (89)
TlMnI ₃	(5)	NaHgCl ₃ (19)	KCd(NCO) ₃ (89)
KPbI ₃		β -NH ₄ HgCl ₃ (87)	
RbPbI ₃		NH ₄ HgCl ₃ ·H ₂ O (88)	
CsPbI ₃		KCdCl ₃ (19)	
TlFeI ₃		RbCdCl ₃ (19)	
(51)			

Im Folgenden soll dieser Strukturtyp mit anderen Quecksilber(II)-Halogenid-Strukturen verglichen und diskutiert werden.

Projiziert man die Elementarzelle von HgCl₂ längs b und idealisiert diese Projektion (Abbildung 3.15a,b), so lassen sich in dieser Struktur Doppeloktaederketten erkennen, in denen die verzerrten HgCl₆-Oktaeder über vier Kanten verknüpft sind. Da jeder Oktaeder über vier Spitzen zusätzlich mit weiteren Oktaedern anderer Ketten verknüpft ist, ergibt sich die Stöchiometrie $HgCl_{6/3} \hat{=} HgCl_2$. Erfolgt die Trennung der Doppeloktaederketten durch Ein-

führung weiterer Chlorid-Ionen, was einer Spaltung der Spitzenverknüpfung gemäß den eingezeichneten Pfeilen entspricht, so ist dies mit einer Änderung der Stöchiometrie $\text{HgCl}_2 \longrightarrow \text{HgCl}_3^-$ verbunden. Als Resultat erhält man nach Einfügen zusätzlicher Kationen (z.B. Tl^+) die Verbindung TlHgCl_3 (Abbildung 3.13a,b). Es ist sogar möglich neutrale Wassermoleküle auch noch zwischen die Ketten einzulagern ($\text{NH}_4\text{HgCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).



Spalten sich auch noch zwei Kantenverknüpfungen in der Doppelkette, so erhält man einfache Ketten aus trans-kantenverknüpften Oktaedern, was in der $(\text{NH}_4)_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Struktur verifiziert ist. Die Projektion längs c und die stilisierte Oktaederkette ist Abbildung 3.16a,b zu entnehmen.

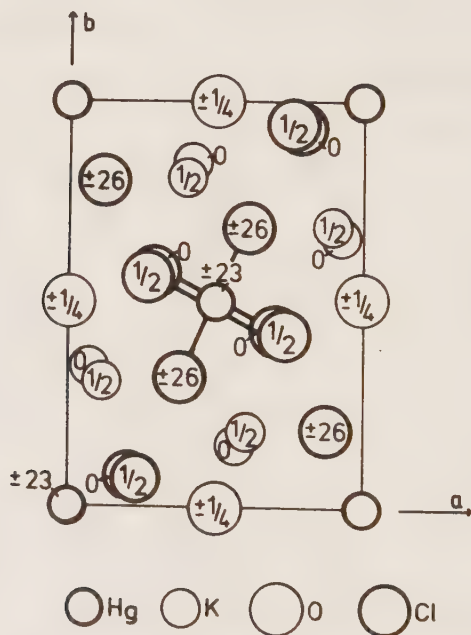


Abbildung 3.16a Projektion der Elementarzelle des $(\text{NH}_4)_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ längs c.

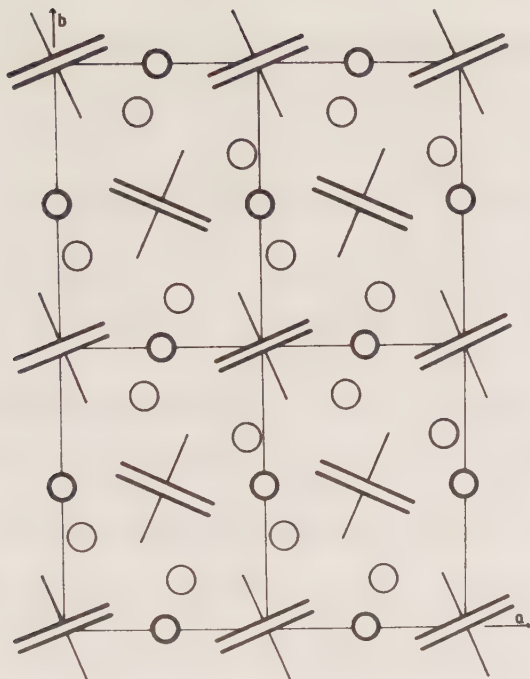


Abbildung 3.16b Projektion von vier Elementarzellen
des $(\text{NH}_4)_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit den stilisierten
trans-verknüpften Oktaederketten.

Es fällt auf, daß von der $(\text{NH}_4)_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Struktur nur diese Verbindung und das K-Salz existieren. Die HgCl_2 -Struktur tritt sogar nur singulär in eben dieser Verbindung auf. In beiden Fällen wird somit das besondere Zusammenwirken vieler Faktoren wie Ionenradien, kovalente Bindungsanteile oder Packungseffekte dazu führen, daß gerade diese Strukturtypen ausgebildet werden. Dagegen

ist ein besonderes Merkmal der NH_4CdCl_3 -Struktur ihre große Variationsbreite hinsichtlich der beteiligten Ionen.

Daß es Strukturen gibt, die dem NH_4CdCl_3 -Typ sehr eng verwandt sind, geht daraus hervor, daß zwei Verbindungen dimorph kristallisieren. Zum $\beta\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$ existiert eine α -Modifikation, zur Niedertemperaturform des CsPbI_3 eine Hochtemperaturmodifikation (86). Letztere hat Perowskit-Struktur, besteht demnach aus dichtest gepackten A-Kationen und X-Anionen, die annähernd gleiche Größe besitzen müssen, während die kleineren B-Kationen in Oktaederlücken eingelagert werden. Somit wird die Variabilität der Struktur dadurch eingeschränkt, daß die Ionenradien innerhalb gewisser enger Grenzen liegen müssen. Der α -Modifikation vom NH_4HgCl_3 (19) liegt eine kubisch innenzentrierte Packung aus Chlorid-Anionen und Ammonium-Kationen, ähnlich wie im NH_4Cl , zugrunde. Diese sollte für die (2+4)-Koordinat am Quecksilber besonders geeignet sein, da sich in ihr verzerrte Oktaederlücken befinden, die den Hg-Atomen die gewünschte Koordination bieten (Abbildung 3.17). Die Hg-Atome besetzen 1/4 der Oktaederlücken. Somit ergibt sich die Stöchiometrie $\text{Hg}^{2+}[\text{NH}_4\text{Cl}_3]^{2-}$.

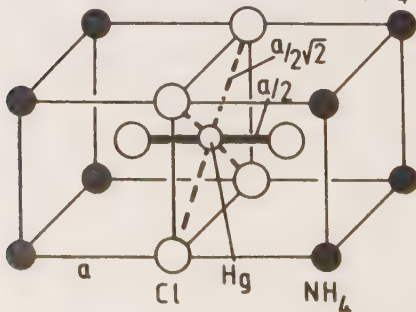


Abbildung 3.17

Hg-Koordination im

$\alpha\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$.

Auch in diesem Fall werden also ganz bestimmte Voraussetzungen an das Koordinationsverhalten des Quecksilbers mit seinem (2+4)-verzerrten Oktaeder als Koordinationspolyeder gestellt. Dem α - NH_4HgCl_3 eng verwandte Strukturen sind zwar sehr variabel hinsichtlich des Anions (Cl, Br, I, CN, SCN (90)) und des einwertigen Kations, sie sind jedoch auf Quecksilber-Verbindungen beschränkt, also invariabel hinsichtlich des zweiwertigen Kations.

Zusammenfassend läßt sich somit feststellen, daß der Hauptgrund für die weite Verbreitung der NH_4CdCl_3 -Struktur in ihrer Variabilität sowohl hinsichtlich der beiden verschiedenen Kationen als auch der Anionen liegt. Der Einbau größerer Anionen weitet ebenso nur die Zelle auf wie derjenige größerer einwertiger Kationen, die die Ketten auseinanderdrücken. Sogar zusätzliche Wassermoleküle können zwischen die Doppeloktaederketten eingelagert werden ($\text{NH}_4\text{HgCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Selbst starke Verzerrungen der Koordinationspolyeder des zweiwertigen Kations sind möglich, ohne daß der Gitterverband aufgelöst wird.

Die Schwingungsspektren vom TlHgCl_3 werden in Kapitel 4 diskutiert.

3.5. Untersuchungen an den Phasen $\text{TlHg}_{5-11}^{\text{X}}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)

Aus dem Zustandsdiagramm des Systems $\text{TlCl}-\text{HgCl}_2$ von HUART (6) ist zu entnehmen, daß TlHg_{5-11} eine peritektische Verbindung ist, die sich beim Erhitzen zersetzt. Thermoanalytische Untersuchungen (DTA, TG) haben gezeigt, daß der inkongruente Schmelzpunkt bei 201°C liegt, die Substanz im offenen System jedoch bereits bei 160°C durch Absublimation von HgCl_2 an Gewicht verliert. In Umkehrung dieser Zersetzungsreaktion genügt es zur Darstellung der Verbindung stöchiometrische Mengen von HgCl_2 und TlCl in geschlossenen Glasampullen auf 200°C zu erhitzen. Auch die Darstellung von Einkristallen ist auf diesem Wege möglich, wenn das $\text{TlCl}-\text{HgCl}_2$ -Gemisch bei ca. 210°C aufgeschmolzen und anschließend langsam ($1^\circ\text{C}/\text{min}$) bis unter den Existenzbereich der Verbindung abgekühlt wird. Es werden farblose, kompakte Kristalle erhalten, die luft- und lichtstabil sind. Kristallisationsversuche aus wäßrigen Lösungen führten nicht zum Ziel, da auch bei hohem HgCl_2 -Überschuß lediglich TlHgCl_3 bzw. $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ erhalten wird.

3.5.1. Röntgenographische Charakterisierung des TlHg_{5-11}

Die analytischen und röntgenographischen Untersuchungen erbrachten keine Hinweise auf eine nennenswerte Phasen-

breite. Die Reflexe des Beugungsdiagramms waren bei allen Proben scharf und lagekonstant. Aus Einkristallaufnahmen konnte entnommen werden, daß eine C-zentrierte monokline Zelle vorliegt, deren Abmessungen durch Least-Squares-Verfeinerung von GUINIER-Daten ermittelt wurden.

Kristalldaten:

Formelgewicht 1597,30
 Raumgruppe $C2/m - C_{2h}^3$ (Nr.12 d. Int. Tab. (74))
 Verfeinerte Gitterkonstanten aus 35 standardisierten
 Pulverreflexen $a = 1171,6(11) \text{ pm}$
 $b = 1415,0(14) \text{ pm}$
 $c = 646,0(6) \text{ pm}$
 $\beta = 118,55(9)^\circ$
 Volumen $940,7 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
 Formeleinheiten 2
 Dichten $d_{\text{pyk}} = 5,6 \text{ g/cm}^3$
 $d_{\text{rö}} = 5,47 \text{ g/cm}^3$

3.5.2. Strukturbestimmung

Zur Strukturbestimmung wurde eine Kristallkugel im Scan-Bereich $(0,80 + 0,20 \tan \theta)^\circ$ mit einer Geschwindigkeit von $0,20^\circ \text{sec}^{-1}$ vermessen. Von 2043 Reflexen, die im Bereich $3^\circ \leq \theta \leq 20^\circ$ in der vollen Reflexionskugel gemessen wurden, verblieben nach der Mittelung über die

symmetrieäquivalenten Reflexe 460 unabhängige Daten.

Es wurde eine Kugelabsorptionskorrektur ($R = 0,009(1)$ cm) vorgenommen ($\mu = 488,91 \text{ cm}^{-1} (\text{Mo}_{K\alpha})$; $\mu \cdot R = 4,4$). Die Bestimmung der Struktur wurde über PATTERSON- und FOURIER-Methoden, sowie Full-Matrix Least-Squares-Verfeinerungen mit dem Programmsystem SHELX-76 (75) durchgeführt.

Das Strukturmodell wurde in der Raumgruppe $C2/m$ entwickelt und unter Verwendung isotroper Temperaturparameter bis zu einem R-Wert von 0,113 verfeinert. Nach Einführung anisotroper Temperaturparameter für die Schwermetalle konvergierte die Verfeinerung bei einem R-Wert von 0,078. Das geringe Reflexzahl-Parameter-Verhältnis ließ die Einführung von weiteren sechzehn Parametern für die anisotrope Verfeinerung der Chlor-Atome wenig ratsam erscheinen, so daß lediglich eine gewichtete Verfeinerung ($w \sim 1/(\sigma_F^2 + 10^{-6}F^2)$) und eine isotrope Extinktionskorrektur ($F_{\text{korr}} = F_{\text{ber}} \cdot (1 - x F^2/\sin\theta)$) durchgeführt wurde. Für x ergab sich der Wert $5,9 \cdot 10^{-4}$ und der gewichtete R-Wert wurde zu $R_w = 0,046$ berechnet ($R_w = \sum w^{1/2} ||F_o| - |F_c|| / \sum w^{1/2} |F_o|$).

Die Intensitätsstatistik lieferte keinen eindeutigen Hinweis auf Zentrosymmetrie, jedoch ergaben die Verfeinerungsversuche für Strukturmodelle, die in den azentrischen Raumgruppen $C2$ und Cm durch Entkopplung von Parametern entwickelt wurden, keine signifikanten

Verbesserungen des Konvergenzverhaltens und der Standardabweichungen der Parameter. Die u_{ij} -Werte für das Thallium-Atom sind recht hoch, jedoch dürfte es sich eher um eine Verfälschung durch Absorptionseffekte, als um einen Hinweis auf einen Lagefehler handeln. Die Orts- und Temperaturparameter sind in Tabelle 3.11 zusammengestellt.

3.5.3. Strukturbeschreibung und Diskussion

Eine Projektion der Elementarzelle des $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$ auf die (ac)-Ebene ist Abbildung 3.19 zu entnehmen. Werden bei

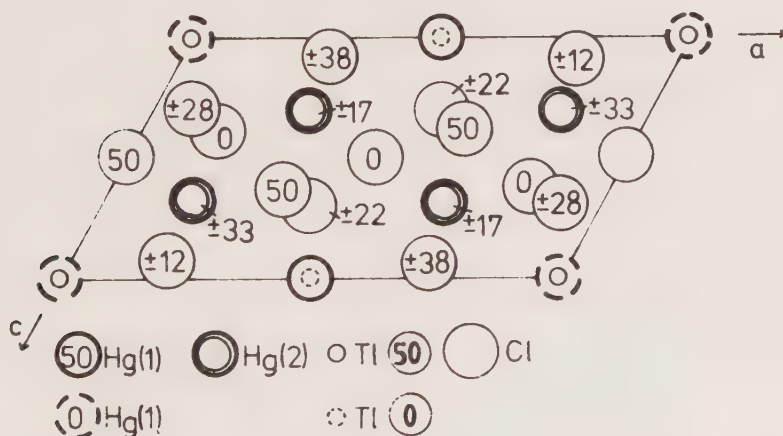


Abbildung 3.19 Projektion der Elementarzelle des $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$ auf die (ac)-Ebene.

	Hg(1)	Hg(2)	Tl	Cl(1)	Cl(2)	Cl(3)	Cl(4)
x	0	0,1849(1)	1/2	0,1489(11)	0,4225(7)	0,2946(7)	1/2
y	0	0,3304(1)	0	0	0,2197(6)	0,3762(6)	0
z	0	0,6866(2)	0	0,3889(21)	0,6996(13)	0,0768(14)	1/2
u ₁₁	0,0225(14)	0,0238(8)	0,0977(26)	0,0390(30)	0,0340(21)	0,0360(21)	0,0288(37)
u ₂₂	0,0433(18)	0,0451(10)	0,0576(23)				
u ₃₃	0,0289(16)	0,0225(8)	0,0521(21)				
u ₁₂	0	0,0018(7)	0				
u ₁₃	0,0014(12)	0,0038(6)	0,0461(20)				
u ₂₃	0	0,0058(7)	0				

Tabelle 3.11 Orts- und Temperaturparameter des $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$

der Beschreibung dieser Kristallstruktur zunächst nur kovalente Bindungen betrachtet, so treten als Bausteine die für Quecksilber(II)-Chloroverbindungen charakteristischen linearen Cl-Hg-Cl-Hanteln hervor (Abbildungen 3.20 und 3.21). Die Hg-Cl-Abstände innerhalb der beiden kristallographisch unterschiedlichen HgCl_2 -Gruppen ($d(\text{Hg-Cl}) = 227 - 231 \text{ pm}$; vgl. Tabelle 3.12) sind mit den im festen HgCl_2 (225 pm) und bei hinsichtlich der Quecksilber-Koordination verwandten Verbindungen, z.B. $\alpha\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$ (234 pm), $\text{NH}_4\text{HgCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (237 pm) und $\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (229 pm) gefundenen Werten vergleichbar (19,86). Zusätzlich zu diesen kovalenten Bindungen wird auch im $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$ die zweifache Koordination am Quecksilber durch zusätzliche, elektrostatisch geprägte Wechselwirkungen mit weiteren Chlor-Atomen ergänzt. Während die Umgebung um das Hg(1) im Ursprung der Zelle zu einem stark gestauchten Oktaeder führt ($d(\text{Hg-Cl}) = 320 \text{ pm}$), ist die Abgrenzung der Koordinationssphäre um das Hg(2) schwieriger. Im Bereich von 307 - 327 pm sind fünf Chlor-Atome zu finden. Drei von ihnen bilden mit der HgCl_2 -Gruppe eine extrem verzerrte Bipyramide, die restlichen Nachbarn Cl(3)^b und Cl(4) koordinieren vor zwei der seitlichen Dreiecksflächen (Abbildung 3.22).

Mit Ausnahme von Cl(4), das keiner Cl-Hg-Cl-Hantel angehört, sind alle Chlor-Atome kovalent an ein Quecksilber

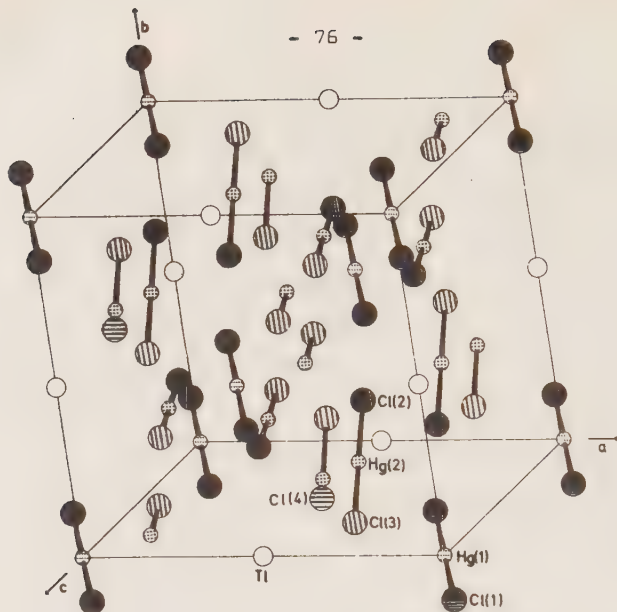


Abbildung 3.20 ORTEP-Zeichnung der Elementarzelle des $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$. Es wurden nur die kovalenten Hg-Cl-Bindungen gezeichnet.

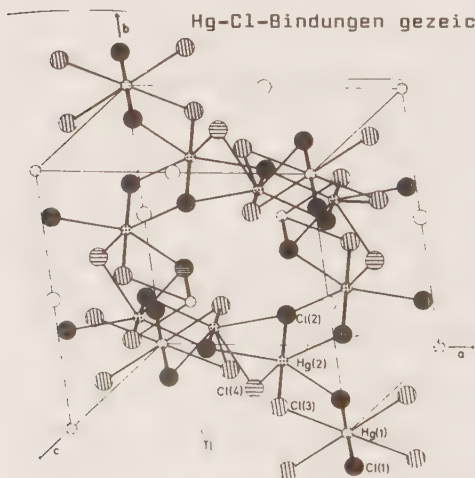


Abbildung 3.21 ORTEP-Zeichnung der Elementarzelle des $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$. Es sind alle Verbindungslinien von den Hg-Atomen zu den koordinierenden Chlor-Atomen gezeichnet.

Tabelle 3.12 Wichtige Abstände und Winkel im $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$

Polyeder um Hg(1):

Hg(1) - Cl(1) 227,3(11) 2x

Hg(1) - Cl(3) 320,1(11) 4x

Cl(1) - Hg(1) - Cl(1) 180,0

Cl(3) - Hg(1) - Cl(1) 86,2(3)

Polyeder um Hg(2):

Hg(2) - Cl(2) 230,4(8)

Hg(2) - Cl(3) 230,8(8)

Hg(2) - Cl(4) 306,7(5)

Hg(2) - Cl(2) 316,1(9)

Hg(2) - Cl(2) 319,5(9)

Hg(2) - Cl(3) 325,5(9)

Hg(2) - Cl(1) 327,0(11)

Cl(3) - Hg(2) - Cl(2) 178,3(2)

Polyeder um Tl:

Tl - Cl(4) 323,0(6) 2x

Tl - Cl(2) 354,5(10) 4x

Tl - Cl(3) 368,7(10) 4x

Cl(4) - Tl - Cl(4) 180,0

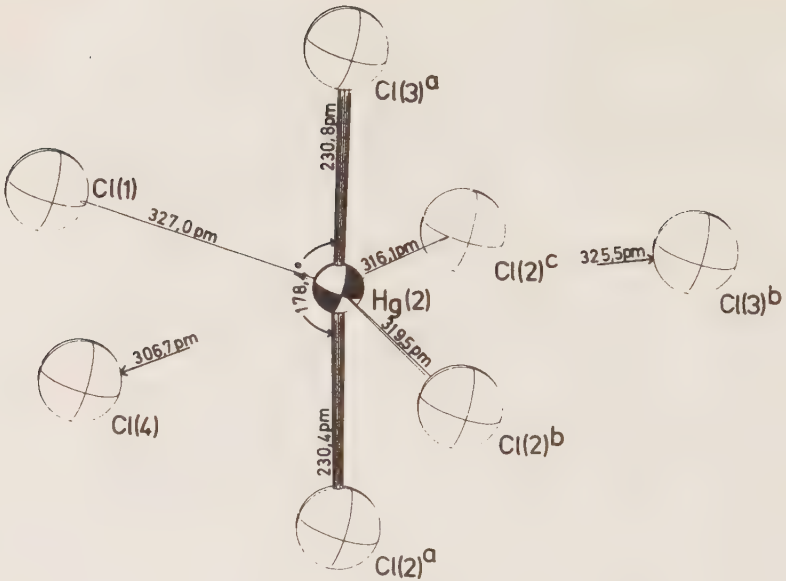


Abbildung 3.22 Umgebung des Hg(2)

gebunden. Da Cl(4) demnach als Anion Cl^- angesprochen werden kann, bietet sich eine Formulierung der Verbindung $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$ als Doppelsalz $\text{TlCl} \cdot 5\text{HgCl}_2$ an.

Wie aus Abbildung 3.21 zu entnehmen ist, sind die Polyeder um Hg(1) und Hg(2) kompliziert über gemeinsame Ecken, Kanten und Flächen verknüpft. In diesem Netzwerk werden Lücken gebildet, in die Thallium-Atome eingelagert werden. Zur Koordinationssphäre sind zehn Chlor-Atome im Bereich 323 - 369 pm zu rechnen; anschließend folgt eine Lücke bis zu 411 pm. Acht davon bilden einen stark verzerrten Würfel; die zusätzlichen Chlor-Atome

besetzen Positionen vor zwei gegenüberliegenden Seitenflächen (Abbildung 3.23). Benutzt man zum Vergleich den

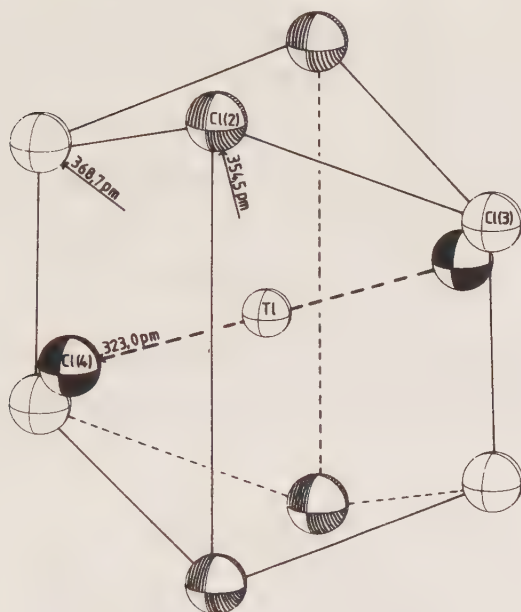


Abbildung 3.23 Umgebung des Thallium

im TlCl (CsCl -Typ) gefundenen Abstand von 332 pm , so fällt auf, daß nur die Bindungen zu diesen beiden Nachbarn $\text{Cl}(4)$, die ihrerseits nicht kovalent am Quecksilber gebunden sind, den Vergleichsabstand unterschreiten, während die Distanzen zu den übrigen acht Chlor-Nachbarn wesentlich länger sind. Für die Bindungen zwischen dem Thallium-Atom und $\text{Cl}(4)$, die eine parallel $[001]$ ver-

laufende $^1[\text{TlCl}_{2/2}]$ -Kette bilden, ist deshalb ein kovalenter Anteil anzunehmen.

Projiziert man die Struktur längs der Normalen auf die (ab)-Ebene, so läßt sich eine Schichtung in den Höhen 0, c/3, 2c/3 erkennen, mit zusätzlichen Cl(4) bei c/2.

In der Höhe 0 bilden die Anionen ein verzerrtes Quadratnetz, das jeweils zu einem Viertel durch Hg(1)- und Thallium-Atome zentriert wird (Abbildung 3.24a). In die Folge dieser Schichten von Quadratnetzen werden zwei zentrierte Sechsecknetze von Anionen eingelagert (Abbildungen 3.24 b-d), bei denen ein Drittel der trigonalen Lücken durch die Hg(2)-Atome besetzt sind. Die Sechseck-

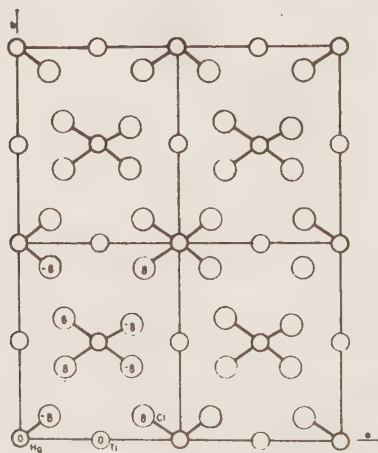


Abbildung 3.24a Projektion des Elementarzellinhalts
um $z = 0$ auf die ab-Ebene.

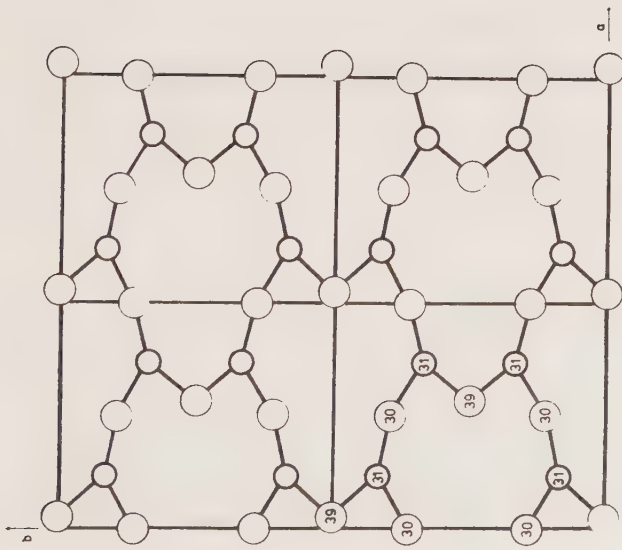


Abbildung 3.24b Schicht in der Höhe $z \approx 1/3$ aus verknüpften HgCl_3 -Einheiten

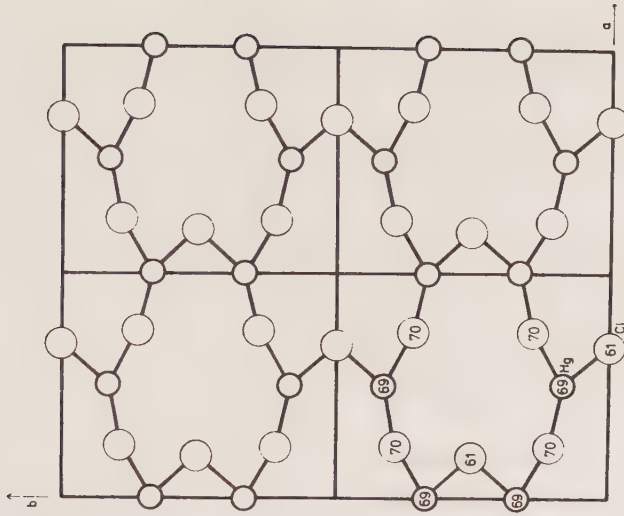


Abbildung 3.24c Schicht in der Höhe $z \approx 2/3$ aus verknüpften HgCl_3 -Einheiten

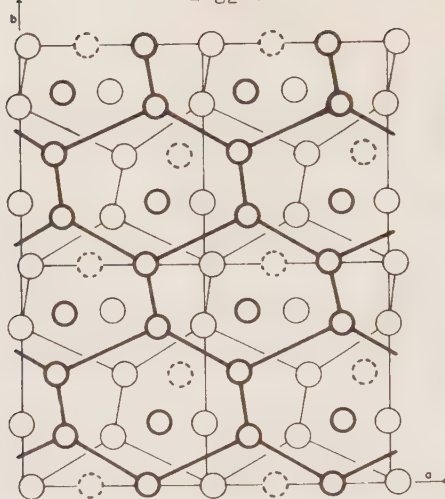


Abbildung 3.24d Die Stapelung der Anionen-Netze bei $z = 2/3$ (starke Striche) und $1/3$ (schwache Striche) mit eingelagerten Cl(4)-Atomen bei $c = 1/2$.

netze sind so angeordnet, daß die Koordination der Hg(1) zu einer verzerrt oktaedrischen, die der Hg(2) zu einer verzerrt trigonal-bipyramidalen Umgebung ergänzt wird. Zwischen die Sechsecknetze sind die restlichen Cl(4)-Atome, die zu der ${}^1[\text{TlCl}_{2/2}]$ -Kette gehören, bei $c/2$ eingelagert.

3.5.4 Weitere Vertreter dieses Strukturtyps mit Alkalikationen

Die Kenntnis des strukturellen Aufbaus von $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$ legte den Versuch nahe, weitere Vertreter dieses Strukturtyps durch Umsetzung von HgX_2 mit Alkalihalogeniden darzustellen. Die Umsetzung stöchiometrischer Mengen der

Ausgangsprodukte in Glasampullen bei ca. 200°C lieferte Reaktionsprodukte, deren Pulverdiagramme ebenfalls monoklin indiziert werden konnten. Die ermittelten Gitterabmessungen (s. Tabelle 3.13) lassen eindeutig auf Isotypie schließen. Die Pulverdiagramme der durch thermoanalytische Untersuchungen von H.J. SEIFERT et al. (91) dargestellten Cadmium-Verbindungen entsprechender Zusammensetzung konnten dagegen bisher nicht indiziert werden.

Tabelle 3.13 Kristallographische Daten von $\text{MHg}_5\text{X}_{11}$ -Verbindungen (M = NH_4 , K, Rb, Cs, Tl; X = Cl, Br). Raumgruppe C2/m

Verbindung	Gitterabmessungen in pm und °				
	a	b	c	β	relativer Fehler
$\text{KHg}_5\text{Cl}_{11}$	1171,8	1411,5	644,2	118,48	$\pm 0,2\%$
$\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$	1171,6	1415,0	646,0	118,55	$\pm 0,06\%$
$\text{NH}_4\text{Hg}_5\text{Cl}_{11}$	1179,1	1419,7	650,5	118,74	$\pm 0,05\%$
$\text{RbHg}_5\text{Cl}_{11}$	1178,2	1418,7	652,3	118,94	$\pm 0,04\%$
$\text{CsHg}_5\text{Cl}_{11}$	1188,9	1426,8	667,6	119,93	$\pm 0,03\%$
$\text{KHg}_5\text{Br}_{11}$	1229,3	1519,0	678,9	118,62	$\pm 0,1\%$
$\text{TlHg}_5\text{Br}_{11}$	1225,0	1508,2	675,6	118,60	$\pm 0,08\%$
$\text{NH}_4\text{Hg}_5\text{Br}_{11}$	1228,4	1511,4	678,8	118,86	$\pm 0,05\%$

Die Schwingungsspektren vom $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$ werden in Kapitel 4 diskutiert.

3.6. Untersuchungen an der Phase $\text{NH}_4\text{HgX}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Seit 1974 (88) ist bekannt, daß $\text{NH}_4\text{HgCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im NH_4CdCl_3 -Typ kristallisiert, die Koordination der Hg-Atome also (2+4) verzerrt oktaedrisch ist. In der Literatur (GMELIN (92)) werden widersprüchliche Angaben über die Existenz der entsprechenden Bromo- und Iodo-Verbindung gemacht; Aussagen über die Strukturen fehlen. Im Rahmen dieser Arbeit konnten beide Verbindungen dargestellt werden. Sie kristallisieren aus, wenn man die Ausgangskomponenten HgX_2 und NH_4X in Wasser oder Ethanol löst und das Lösungsmittel langsam verdunsten läßt. $\text{NH}_4\text{HgBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ fällt in weißen, luftstabilen, kompakten Kristallen an, $\text{NH}_4\text{HgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in langen, ebenfalls luftstabilen, gelben Nadeln. Thermo-gravimetrische Untersuchungen haben ergeben, daß die Bromo-Verbindung schon ab ca. 50°C ein Molekül Wasser, die Iodo-Verbindung erst ab ca. 100°C ebenfalls ein Molekül Kristallwasser abgibt. Die erhaltenen Pulverdiagramme konnten analog den entsprechenden Kaliumverbindungen indiziert werden, wobei sowohl die Reflexlagen als auch die Intensitäten im Rahmen der zu erwartenden Genauigkeit übereinstimmten. Da Einkristallaufnahmen auch die dort gefundenen Raumgruppen bestätigten, erscheinen Isotypie-Beziehungen zwischen den Bromo- und Iodo-Verbindungen sehr wahrscheinlich, und deshalb wurde auf vollständige Parameterbestimmungen verzichtet. Somit ergeben sich die folgenden Kristalldaten:

Kristalldaten $\text{NH}_4\text{HgBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:		$\text{KHgBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (93)
Formelgewicht	476,37	497,43
Raumgruppe	$\text{Cmc}2_1 - \text{C}_{2v}^{12}$ (Nr. 36 d.Int.Tab. (74))	
Verfeinerte Gitterkonstanten aus 25		
standardisierten	$a = 445,0(3) \text{ pm}$	$a = 437(1) \text{ pm}$
Pulverreflexen	$b = 1714,5(9) \text{ pm}$	$b = 1687(2) \text{ pm}$
	$c = 1018,0(6) \text{ pm}$	$c = 1014(2) \text{ pm}$
Volumen	$776,7 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$747,5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten	4	4
Röntgendichte	$d_{\text{rö}} = 4,08 \text{ g/cm}^3$	$d_{\text{rö}} = 4,45 \text{ g/cm}^3$
Kristalldaten $\text{NH}_4\text{HgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:		$\text{KHgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (94)
Formelgewicht	617,36	638,43
Raumgruppe	$\text{Pna}2_1 - \text{C}_{2v}^9$ (Nr. 33 d.Int.Tab. (74))	
Verfeinerte Gitterkonstanten aus 26		
standardisierten	$a = 870,4(4) \text{ pm}$	$a = 862,5(1) \text{ pm}$
Pulverreflexen	$b = 976,0(8) \text{ pm}$	$b = 934,5(1) \text{ pm}$
	$c = 1108,5(7) \text{ pm}$	$c = 1150,1(1) \text{ pm}$
Volumen	$941,6 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$927,0 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten	4	4
Röntgendichte	$d_{\text{rö}} = 4,36 \text{ g/cm}^3$	$d_{\text{rö}} = 4,57 \text{ g/cm}^3$

Die Strukturen von $\text{KHgBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (93) und $\text{KHgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (94) bestehen aus eckenverknüpften, verzerrten HgX_4 -Tetraedern (${}^\infty[\text{HgX}_2\text{X}_{2/2}]$), woraus sich die Stöchiometrie HgX_3^- ergibt. Abbildung 3.25a,b und Abbildung 3.26a,b

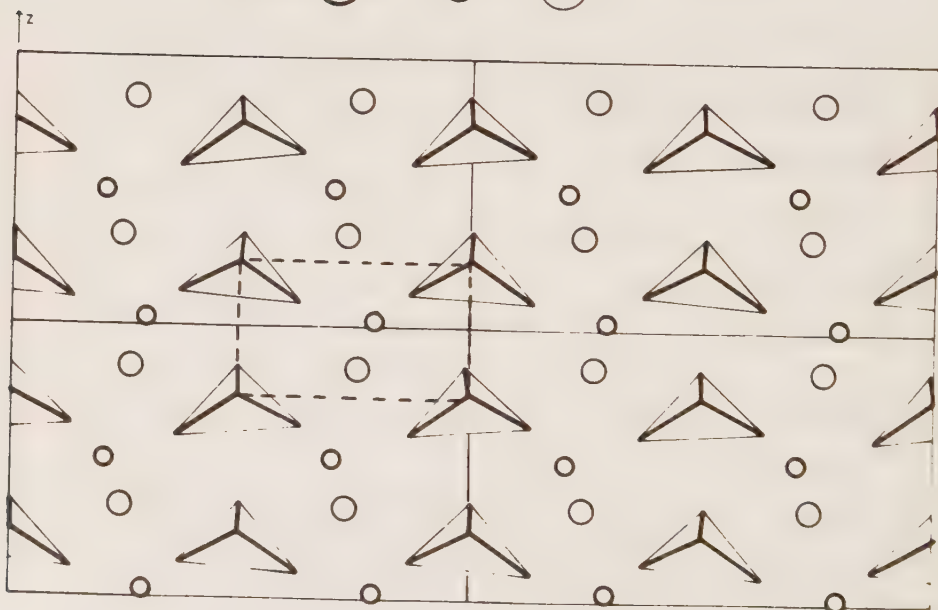
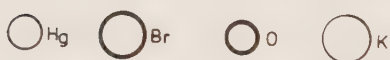
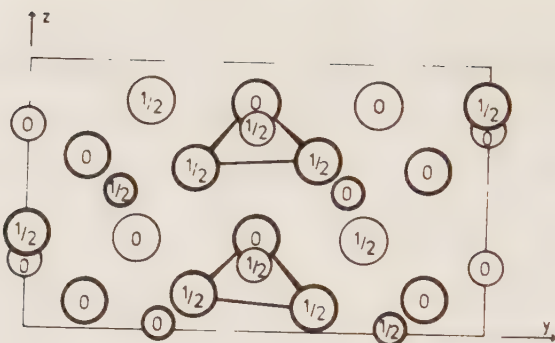


Abb. 3.25a,b Elementarzelle als Projektion längs a und idealisierte Polyederverknüpfungen im $\text{KHgBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

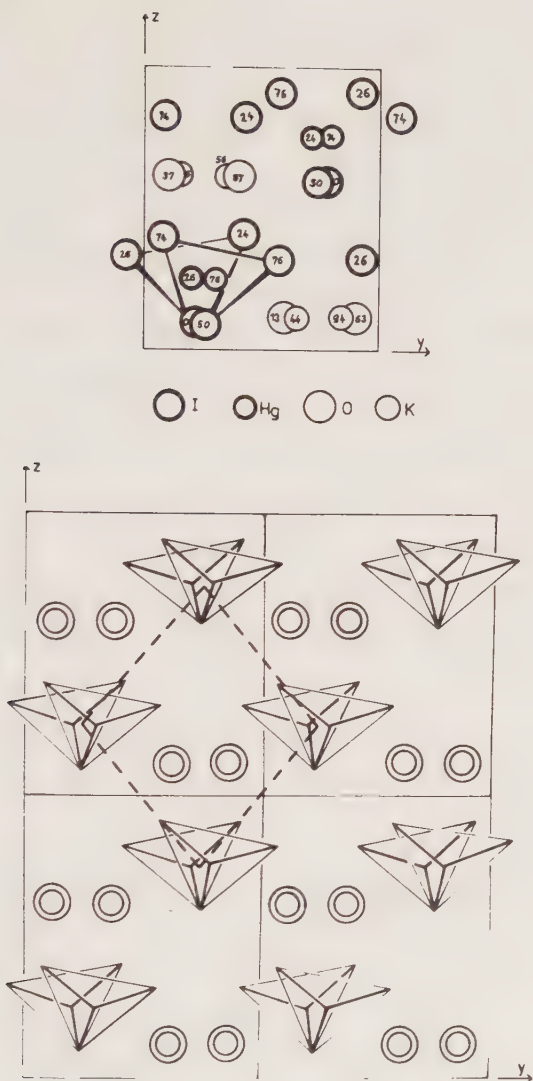


Abb. 3.26a,b Elementzelle als Projektion längs a und idealisierte Polyederverknüpfungen im $\text{KHgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

zeigen die Elementarzellen als Projektion und idealisiert die Polyederverknüpfungen.

Da bei den beiden Raumgruppen $Cmc2_1$ und $Pna2_1$ eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung vermutet wurde, lag es nahe, die einander entsprechenden Elementarzellen zu suchen. Dabei stellt sich heraus, daß die Tetraederketten zwar in beiden Strukturen längs a verlaufen, beim Iodid allerdings eine Verdoppelung der Elementarzelle in dieser Richtung vorliegt. Mit idealisierten Tetraedern und einer Betrachtungsweise, in der die Kalium-Ionen und die Wassermoleküle als äquivalent angesehen wurden, konnten höhersymmetrische und damit kleinere Elementarzellen, die einander entsprechen, gefunden werden. Diese Elementarzellen sind in den Abbildungen 3.25b und 3.26b gestrichelt eingezeichnet. Sie weisen auf eine gemeinsame Obergruppe eventuell tetragonaler Symmetrie hin.

Ein Vergleich der Rauminkremente dieser beiden Verbindungen mit denjenigen ihrer Komponenten zeigt, daß die Wassermoleküle für die Stabilität der Struktur nötig sind.

Verbindung	Rauminkremente	Verbindung	Rauminkremente
NH_4Br	38,9 cm^3/Mol	NH_4I	48,9 cm^3/Mol
$HgBr_2$	58,4 "	HgI_2	69,8 "
H_2O	18 "	H_2O	18 "
$NH_4Br + HgBr_2 + H_2O$	115,3 "	$NH_4I + HgI_2 + H_2O$	136,7 "
$NH_4HgBr_3 \cdot H_2O$	116,9 "	$NH_4HgI_3 \cdot H_2O$	141,8 "

Präparativ wird dieses Ergebnis dadurch bewiesen, daß die Entwässerung der Ammonium-Verbindungen zur Zerstörung des Kristallverbandes mit den Produkten HgX_2 und NH_4X führt. Bemerkenswert ist, daß eine wasserfreie Chloro-Verbindung sogar in zwei Modifikationen existiert; allerdings liegen dort ganz andere Koordinationsverhältnisse am Quecksilber vor (vergleiche Kapitel 3.4).

Die Schwingungsspektren dieser Verbindungen werden in Kapitel 4. diskutiert.

3.7. Untersuchungen an der Phase $(\text{NH}_4)_2\text{HgX}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
(X=Br, I)

Bekannterweise kristallisiert $(\text{NH}_4)_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in der Struktur des $\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (19), die aus Ketten von verzerrten kantenverknüpften HgCl_6 -Oktaedern besteht. Die Formulierung ${}^\infty[\text{HgCl}_2\text{Cl}_{4/2}]^{2-}$ entspricht der Stöchiometrie HgCl_4^{2-} (vergleiche Abbildung 3.16a,b).

Beim Übergang zu den entsprechenden Bromo- und Iodoverbindungen taucht die Frage auf, ob sich die Hg-Koordination wie bei den Trihalogeniden (Kapitel 3.6.) reduziert. Dies müßte von der Stöchiometrie her zu isolierten HgX_4 -Tetraedern wie im Ag_2HgI_4 oder Cu_2HgI_4 führen (19). Allerdings könnte auch eine (2+4)-Koordination vorliegen, wie sie im Tl_4HgBr_6 und Tl_4HgI_6 gefunden wurde (Kapitel 3.2.). Als dritte Möglichkeit steht offen, daß Quecksilber auch in einer Verbindung sowohl tetraedrisch als auch (2+4) verzerrt oktaedrisch koordiniert sein kann wie im $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ (Kapitel 3.3.).

Die Bromo- und Iodoverbindungen konnten beide sowohl aus Wasser als auch aus wäßrigem Ethanol durch Auflösen von NH_4X und HgX_2 (X=Br, I) im Molverhältnis 2 : 1 kristallin erhalten werden. Thermogravimetrische Untersuchungen ergaben einen Wassergehalt von jeweils 0,5 Molekülen, die beim Bromid oberhalb von ca. 70°C , beim Iodid oberhalb von ca. 125°C abgegeben werden.

Einkristallaufnahmen des Bromids ergaben eine orthorhombische Zelle. Die Auslöschungsbedingungen lassen die beiden Raumgruppen $Pnma$ und $Pna2_1$ möglich erscheinen. Aus den Pulverdiagrammen ist zu schließen, daß beide Verbindungen isotyp sind. Somit ergaben sich folgende Kristalldaten:



Formelgewicht	565,31	753,29
Raumgruppe	$Pnma - D_{2h}^{16}$ (Nr.62 d. Int. Tab. (74)) oder $Pna2_1 - C_{2v}^9$ (Nr.33 d. Int. Tab. (74))	
Verfeinerte Gitterkonstanten aus jeweils 53 standardisierten		
Pulverreflexen	$a = 2050,6(15)$	$a = 2177,4(12) \text{ pm}$
	$b = 1664,4(16)$	$b = 1779,9(8) \text{ pm}$
	$c = 1184,9(10)$	$c = 1256,9(8) \text{ pm}$
Volumen	$4044,3 \cdot 10^6$	$4871,3 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten	20	20
Dichten	$d_{pyk} = 4,61$	$d_{pyk} = 5,08 \text{ g/cm}^3$
	$d_{r\ddot{o}} = 4,64$	$d_{r\ddot{o}} = 5,14 \text{ g/cm}^3$

Die Zellabmessungen des Bromids wurden durch eine Gitterkonstantenbestimmung am Diffraktometer im Rahmen der Standardabweichungen bestätigt.

Ein Vergleich mit anderen Strukturen, die HgI_4 -Tetraeder enthalten zeigt, daß es in den vorliegenden Verbindungen fast auszuschließen ist, daß alle Hg-Atome ebenfalls

tetraedrisch umgeben sind. Im Ag_2HgI_4 (19) liegen zwei Formeleinheiten in einer tetragonalen Zelle mit der Metrik $a = 632 \text{ pm}$, $c = 1263 \text{ pm}$ vor, d.h. der Raumbedarf einer HgI_4 -Einheit ist ein Würfel mit ungefähr 630 pm Kantenlänge (ca. $150 \text{ cm}^3/\text{Mol}$). Eine analoge Anordnung findet sich im Cu_2HgI_4 ($Z = 2$; $a = 609 \text{ pm}$, $c = 1224 \text{ pm}$ (19)). PEZZEI (95) konnte eine Verbindung $\text{CaHgI}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ strukturell untersuchen und fand ebenfalls HgI_4 -Tetraeder ($Z = 8$; $a = 1397 \text{ pm}$, $c = 1816 \text{ pm}$). Diese Zelle ist in c -Richtung enorm aufgeweitet, weil 64 Wassermoleküle eine Zellvergrößerung in dieser Struktur bedingen. Ansonsten liegen die Zellabmessungen im zu erwartenden Bereich. Im $(\text{NH}_4)_2\text{HgI}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ müßten die 20 in der Zelle vorhandenen HgI_4 -Tetraeder so angeordnet sein, daß eine pseudotetragonale Zelle der Metrik $a \approx b \approx 1300 \text{ pm}$, $c \approx 3200\text{-}3300 \text{ pm}$ gefunden werden sollte, was nicht der Fall ist. Ebenfalls sind keine Aussagen von der Zellsymmetrie her über etwaige Besetzungen spezieller Lagen möglich. Auch aus den Schwingungsspektren (vergleiche Kapitel 4) sind keine Schlüsse über das Koordinationsverhalten der Hg-Atome zu ziehen, da die Bandenlagen der Hg-X-Valenzschwingungen bei solch schweren Atomen nur bedingt aussagekräftig sind.

Somit kann nur spekuliert werden, ob entweder HgX_4 - und HgX_6 -Einheiten oder ob nur verknüpfte HgX_6 -Oktaeder vorliegen. Dabei gäbe es vier Möglichkeiten der Polyeder-

verknüpfung:

- Verknüpfung über vier Ecken (SnF_4 -Typ),
- Verknüpfung über zwei Kanten ($\alpha\text{-NbI}_4$ -Typ),
- Verknüpfung über zwei Kanten (TiCl_4 -Typ),
- Verknüpfung über eine Fläche und eine Ecke (ReCl_4 -Typ)(86).

Zudem wird bei einem hypothetischen $\text{KHgI}_3 \cdot \text{KI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ eine trigonale HgI_3^- -Einheit und ein zusätzliches I^- diskutiert (96), was ebenfalls die Stöchiometrie HgX_4^{2-} ergeben würde. Mit diesem Strukturvorschlag wurde im Rahmen dieser Arbeit rechnerisch ein Pulverdiagramm simuliert, was jedoch nicht mit den angegebenen Reflexlagen übereinstimmt.

3.8. Vergleich der untersuchten Strukturen

3.8.1. Die Quecksilberkoordination

Betrachtet man zunächst die Quecksilberkoordination, so liegen in der quecksilberreichsten Phase $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$ wie erwartet lineare Cl-Hg-Cl -Einheiten vor, die durch vier bzw. fünf zusätzliche Chlor-Atome ergänzt werden. ECoN hat den Wert 2 (Tabelle 3.14). Das entsprechende Bromid konnte ebenfalls erhalten werden, nicht dagegen das Iodid. Der Grund dürfte darin zu suchen sein, daß das schwächer elektronegative Iodid-Ion keine Möglichkeit hat, die Koordinationszahl des Quecksilbers in diesem Strukturtyp zu erhöhen.

Im TlHgCl_3 rückt das Quecksilber-Atom, wie im HgCl_2 , etwas aus der digonalen Einheit Cl-Hg-Cl heraus ($\angle(\text{ClHgCl}) = 171^\circ$), ECoN erhöht sich dabei auf 2,8 (Tabelle 3.15). In dem ebenfalls bekannten Bromid konnten etwa $1/3$ der Brom-Atome durch Iod ersetzt werden, d.h. daß wahrscheinlich das Iod nur so eingebaut werden kann, daß es nicht an einer HgX_2 -Hantel beteiligt ist ($\text{Cl}(2)$ -Lage im TlHgCl_3). Ein weiterer Einbau führt zum Zusammenbruch der Struktur. Auch dieses dürfte im Koordinationsverhalten Hg-I begründet sein, da von anderen zweiwertigen Kationen analoge Verbindungen bekannt sind (TlCdI_3 , TlFeI_3 , TlMnI_3 (50,51)).

Tabelle 3.15		Effektive Koordinationszahlen ECoN bei $TlHgCl_3$					
Tl	Cl(2)	Cl(2)	Cl(3)	Cl(1)	Cl(1)	Cl(3)	
	2x	1x	1x	2x	2x	1x	
d pm	320,9	321,6	332,0	342,2	344,8	379,9	
Beitrag zu ECoN	1,00	0,99	0,80	0,63	0,59	0,17	
ECoN (Tl) = 6,38 (MEFIR = 157 pm)							
Hg	Cl(1)	Cl(3)	Cl(2)	Cl(3)			
	1x	1x	2x	2x			
d pm	237,0	241,0	280,8	308,1			
Beitrag zu ECoN	1,16	1,06	0,26	0,05			
ECoN (Hg) = 2,83 (MEFIR = 77 pm)							

In den thalliumreichen Phasen setzt sich diese Tendenz fort, daß mit der Abnahme der Elektronegativität des Anions die Koordinationszahl zunimmt. Im Tl_4HgBr_6 bleibt zwar symmetriebedingt die Linearität der $HgBr_2$ -Einheit erhalten, jedoch rücken die zusätzlich assoziierten Brom-Atome näher (ECoN = 3,1, Tabelle 3.16). Im Tl_4HgI_6 ist das Quecksilber-Atom so aus seiner Schwerpunktlage herausgerückt, daß der Bindungswinkel (IHgI) auf 163° schrumpft und man für ECoN den Wert 2,9 erhält (Tabelle 3.17).

Allerdings läßt sich die Anordnung, die im Iodid gefunden wurde für das Bromid nicht absolut ausschließen, da die u_{ij} -Werte nicht mit Sicherheit ermittelt werden konnten.

Tabelle 3.16 Effektive Koordinationszahlen ECoN
bei Tl_4HgBr_6

Hg	Br(1)	Br(2)
	2x	4x
d pm	254	311
Beitrag		
zu ECoN	1,21	0,18
ECoN (Hg) = 3,12	(MEFIR = 78 pm)	

Tl	Br(2)	Br(2)	Br(1)	Br(2)	Tl
	2x	2x	2x	2x	1x
d pm	329	340	345	370	375
Beitrag					
zu ECoN	1,00	0,80	0,72	0,36	0,11
ECoN (Tl) = 5,83	(MEFIR = 155 pm)				

Tabelle 3.17 Effektive Koordinationszahlen ECoN
bei Tl_4HgI_6

Hg	I(1)	I(2)	I(2)	I(2)	I(2)
	2x	1x	1x	1x	1x
d pm	266,6	311,2	317,9	366,5	372,2
Beitrag					
zu ECoN	1,17	0,32	0,24	0,01	0,01
ECoN (Hg) = 2,91	(MEFIR = 75 pm)				

Tabelle 3.17 (Fortsetzung)

Tl	I(2)	I(2)	I(1)	I(2)	Tl
	2x	2x	2x	2x	1x
d pm	349,8	360,7	362,9	378,0	391,4
Beitrag					
zu ECoN	1,00	0,82	0,78	0,55	0,04
ECoN (Tl) = 6,35	(MEFIR = 155 pm)				

Ersetzt man im Tl_4HgBr_6 mehr als $1/3$ der Brom-Plätze durch Chlor, so erhält man nicht mehr eine Phase $Tl_4HgBr_{6-x}Cl_x$ ($x > 2$), sondern eine Substanz, deren Pulveraufnahme das Linienmuster der $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$ -Struktur zeigt. Wahrscheinlich kann man im Tl_4HgBr_6 also nur die vorgebildeten $HgBr_2$ -Hanteln durch $HgCl_2$ -Einheiten ersetzen. Weiterer Einbau der kleineren Halogen-Atome führt zum Zerfall des Gitters bzw. führt zum Aufbau einer anderen Struktur.

In dieser thalliumreichen Chlor-Verbindung $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$ findet man völlig unerwartete Ergebnisse. Hg(1) wird von zwei Chlor-Atomen digonal (ECoN = 2), Hg(2) dagegen von vier Chlor-Atomen tetraedrisch (ECoN = 4, Tabelle 3.18) umgeben. In dieser Struktur können fast $2/3$ der Chlor-Plätze von Brom eingenommen werden. Diese Verbindung

Tabelle Effektive Koordinationszahlen ECoN
3.18 bei $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$

Tl(1)	Cl(3)	Cl(2)	Cl(4)	Cl(2)	Cl(4)	Cl(1)	Cl(2)	Cl(4)	Tl(1)
1x	1x	1x	1x	1x	1x	1x	1x	1x	1x
d pm	305,5	310,6	321,6	334,9	340,4	341,6	347,0	363,9	368,1
Beitrag									
zu ECoN	1,00	0,90	0,70	0,48	0,40	0,39	0,32	0,16	0,09
ECoN (Tl(1))	= 4,42 (MEFIR = 150 pm)								

Tl(2)	Cl(3)	Cl(4)	Cl(4)	Cl(1)
1x	4x	4x	1x	
d pm	329,8	343,2	362,5	376,3
Beitrag				
zu ECoN	1,00	0,76	0,47	0,30
ECoN (Tl(2))	= 6,22 (MEFIR = 162 pm)			

Hg(1)	Cl(1)	Cl(2)
2x	4x	
d pm	236,1	309,8
Beitrag		
zu ECoN	1,02	0,02
ECoN (Hg(1))	= 2,12 (MEFIR = 75 pm)	

Hg(2)	Cl(4)
4x	
d pm	245,1
Beitrag	
zu ECoN	1,00
ECoN (Hg(2))	= 4,00 (MEFIR = 93 pm)

müßte dann aus HgBr_4 -Tetraedern und HgBr_2 -Hanteln bestehen. Ein weiterer Einbau der größeren Halogen-Atome ist nicht möglich.

In Abbildung 3.27 sind die strukturellen Zusammenhänge der Thallium(I)- und Ammonium-halogenomercurate(II) aufgezeigt. Es ist zu erkennen, daß mit wenigen Ausnahmen ($\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$, $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$, $\alpha\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$) die Tendenz bei den Verbindungen aller Halogene vorhanden ist, die Koordinationszahl auf über zwei zu erhöhen. Dies ist möglich durch das Herausrücken des Quecksilbers aus dem Schwerpunkt des (2 + 4)-Oktaeders (HgCl_2 , TlHgCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) oder, wo dies aus Symmetriegründen nicht möglich ist, durch Lagefehlordnung (Tl_4HgI_6); eine weitere Möglichkeit ist das Zusammenrücken der vier zusätzlichen Atome (Tl_4HgBr_6).

Die verschiedenen Stöchiometrien ergeben sich aus den Polyederverknüpfungen sowohl der Oktaeder,

z.B.- HgCl_2 verknüpfte Doppeloktaederkette,
- TlHgCl_3 Doppeloktaederkette,
- $\alpha\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$ Oktaederschicht,
- Tl_4HgBr_6 isolierte Oktaeder,
als auch der Tetraeder,

z.B.- Cs_3HgCl_5 isolierte Tetraeder + Cl^- ,
- Cu_2HgI_4 isolierte Tetraeder
- $\text{NH}_4\text{HgBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Tetraederketten.

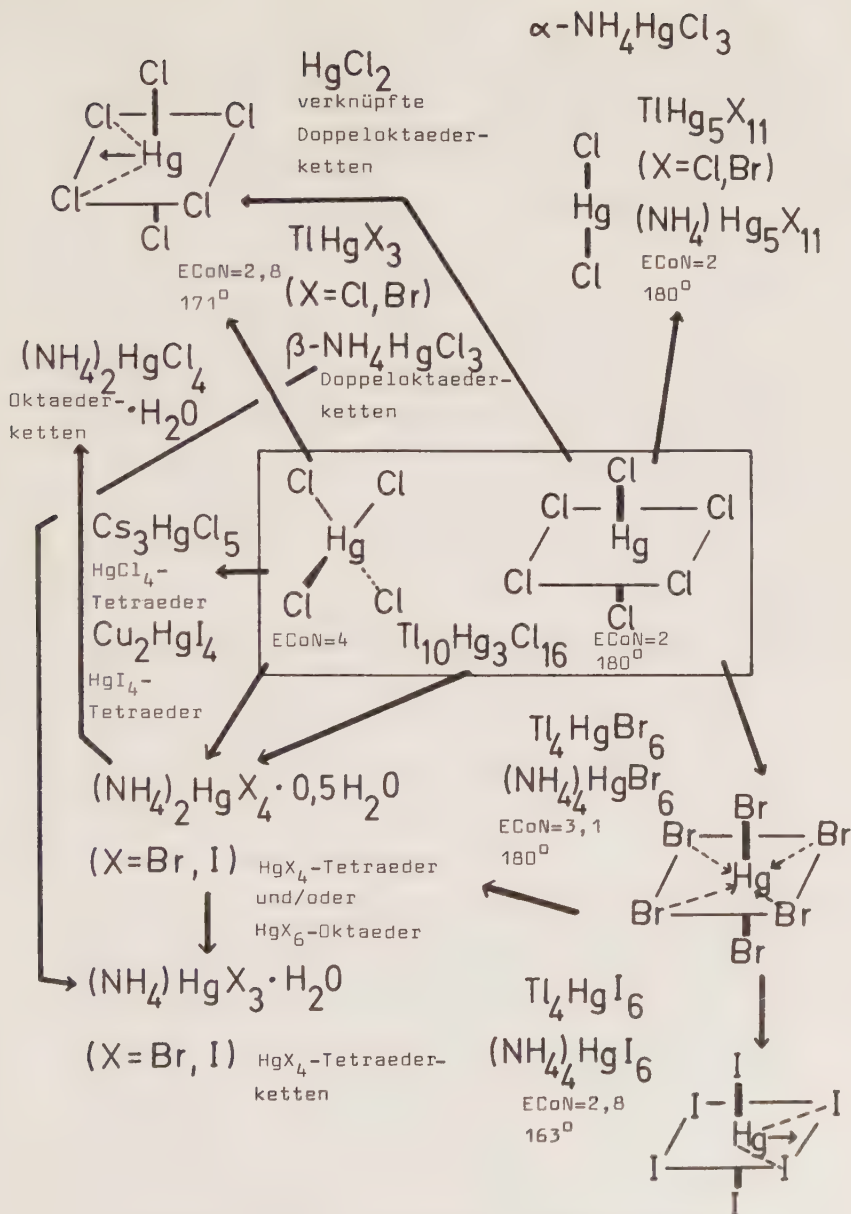


Abbildung 3.27 Strukturelle Zusammenhänge der

Halogenomercurate(II) einwertiger Kationen

Verbindungen der gleichen Stöchiometrie aber mit verschiedenen Halogenen werden so durch differierende Polyederverknüpfungen erhalten,

z.B. - Cu_2HgI_4 isolierte Tetraeder,
- $(\text{NH}_4)_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Oktaederketten.

Alle MEFIR-Werte liegen etwas unter den Startwerten, sind aber untereinander fast gleich ($\bar{r} = 75 \text{ pm (KZ=2)}$).

Bei der Betrachtung der ECoN-Werte der Quecksilberkoordination fällt auf, daß die Beiträge zu ECoN der kovalent gebundenen Atome mit der Anzahl der ionisch gebundenen Atome zunehmen können. Diese Problematik könnte umgangen werden, in dem man die kovalent gebundenen Atome aus den ECoN-Berechnungen herausläßt und sie später mit dem Summanden 1 zur Koordinationszahl dazuzählt. So ergeben sich ECoN-Werte von ≈ 6 für (2+4) verzerrt oktaedrisch koordinierte Quecksilber-Atome. Eine vergleichende Diskussion der Quecksilberkoordination zwischen digonalen Hanteln und Tetraedern wäre damit unmöglich. Diese Schwierigkeit des Einflusses der unterschiedlichen Bindungscharaktere innerhalb eines Polyeders tritt sogar schon bei einigen Thalliumpolyedern auf, da auch die Tl-Cl-Bindung kovalente Anteile besitzen kann. Aus diesen Gründen muß eine weitgehende Diskussion der numerischen Werte der ECoN-Berechnungen als sehr problematisch angesehen werden.

Allgemeingültige Regeln über das Koordinationsverhalten von Quecksilber in Abhängigkeit vom Halogen-Atom lassen sich nicht angeben. Sicherlich spielt hier eine ganz entscheidende Rolle der Einfluß der A^+ -Kationen.

3.8.2. Die Thallium-Koordination

Bei der Betrachtung der Koordinationspolyeder der Tl^+ -Kationen sollte man, wie Kapitel 2.3 gezeigt hat, mehr oder weniger verzerrte Abkömmlinge des Würfels erwarten, wie z.B. das quadratische Antiprisma, den Dodekaeder oder das trigonale Prisma, wobei Varianten durch zusätzliche Besetzung von Koordinationsstellen möglich sind.

Die höchste Koordinationszahl ($ECoN = 9,1$, Tabelle 3.14) hat das Thallium im $TlHg_5Cl_{11}$. Zwar zählen zwölf Chlor-Atome zur Ligandensphäre, doch ist der Polyeder als verzerrter Würfel anzusehen, wobei zwei Chlor-Atome gegenüberliegende Flächen zentrieren. Diese tragen ungewöhnlich viel zur Koordination bei (Beitrag zu $ECoN$: 1,4).

Von einem quadratischen Antiprisma, bei dem vor zwei gegenüberliegenden Seitenflächen noch zusätzliche Chlor-Atome liegen, leitet sich die 10er-Koordination vom $Tl(2)$ im $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$ ab. Für $ECoN$ ergibt sich ein erheblich kleinerer Wert ($ECoN = 6,2$, Tabelle 3.18). Damit vergleichbar sind die Polyeder der im NH_4CdCl_3 -Typ kristallisierenden Verbindungen $TlHgCl_3$, NH_4CdCl_3 und $TlCdI_3$.

Obwohl in allen Fällen ein "tricapped trigonal prism" vorliegt, unterscheiden sich die ECoN-Werte vor allem von TlHgCl_3 (ECoN = 6,4) und TlCdI_3 (ECoN = 7,3) erheblich (Tabelle 3.19). Am Koordinationsverhalten der Halogen-Atome alleine kann es nicht liegen (vgl. NH_4CdCl_3 : ECoN = 7,3, Tabelle 3.20). Wahrscheinlich sind die unterschiedlichen Einflüsse der B^{2+} -Kationen hierfür verantwortlich. Über die Problematik dieses Vergleiches sei an dieser Stelle ausdrücklich auf die ausführliche diesbezügliche Diskussion in Kapitel 2.4. hingewiesen.

Ersetzt man in dem soeben diskutierten Polyeder ein Halogen-Atom durch ein Thallium, so führt dies zu einem Polyeder, der im Tl_4HgI_6 (ECoN = 6,4), Tl_4HgBr_6 (ECoN = 5,9) und $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ (Tl(1): ECoN = 4,4) auftritt (Tab. 3.16-18). Auch hier differieren die ECoN-Werte erheblich, jedoch

Tabelle 3.19 Effektive Koordinationszahl ECoN bei TlCdI_3

Tl	I	I	I	I	I	I
	2x	2x	1x	2x	1x	1x
d pm	357,8	363,1	364,2	365,1	380,0	430,2
Beitrag						
zu ECoN	1,00	0,91	0,89	0,88	0,65	0,13
ECoN (Tl) = 7,26	(MEFIR = 158 pm)					

Tab. 3.20 Effektive Koordinationszahlen ECoN
bei NH_4CdCl_3
Startwert des Ionenradius NH_4^+ : 169 pm

NH_4	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl
	4x	1x	2x	1x	1x
d pm	327	334	340	347	382
Beitrag					
zu ECoN	1,00	0,87	0,77	0,65	0,21
ECoN (NH_4) = 7,28	(MEFIR = 158 pm)				

ist eine Abnahme vom Iod zum Chlor festzustellen, d.h. der Einfluß der Halogen-Atome wird deutlich.

Mit Ausnahme von $r(\text{Tl})$ im $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$ unterscheiden sich alle MEFIR-Werte nur unwesentlich vom Startwert. In diesem Fall liegt auch die größte Koordinationszahl vor (ECoN = 9,1, Tabelle 3.14). So kann rechnerisch nachgewiesen werden, daß die Angabe eines, wenn auch plausiblen definierten Wertes für einen Ionenradius - hier der Startwert - für ein A^+ -Kation in dieser Struktur problematisch erscheinen muß. Der chemische Beweis wird erbracht, in dem in eine "Lücke" dieser Struktur einwertige Kationen unterschiedlicher Ionenradien eingebaut werden können, wie z.B. Tl, K, NH_4 , Rb und Cs.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß als Koordinationspolyeder des Thallium keine hochsymmetrischen Anord-

nungen gefunden werden. Wie in vielen anderen $Tl(I)$ -halogenometallaten auch, können jedoch die Polyeder als z.T. stark verzerrte Varianten eines Würfels angesehen werden. Diese Verzerrungen sind sicherlich unter anderem auch auf den Einfluß des "inert pair" am Thallium zurückzuführen. Allerdings tritt dies freie Elektronenpaar in keiner dieser Strukturen als eindeutige Koordinationsstelle wie etwa im PbO (SnO) auf (86). Ein Grund hierfür dürfte darin zu suchen sein, daß auch in Iodiden die Thallium-Halogen-Bindung weitgehend ionogen ist, das freie Elektronenpaar überwiegend s-Charakter besitzt und somit Kugelsymmetrie aufweist.

H.W.ZANDBERGEN, G.C.VERSCHOOR und D.J.IJDO (51) diskutieren beim $TlCdI_3$ (NH_4CdCl_3 -Typ) den Thallium-Polyeder so, daß ein "bicapped trigonal prism" vorliegt und ein weiteres Halogen-Atom vor der dritten Quadratifläche des Prismas einen so großen Abstand zum Thallium-Atom hat, so daß man von einer leeren Koordinationsstelle am Thallium sprechen kann, die durch das freie Elektronenpaar gefüllt werden soll. Diese Aussagen sind jedoch spekulativ zu werten, da quantitative Aussagen bei dem doch recht beschränkten Material an Strukturbestimmungen nicht möglich sind und das Ziel weiterer Untersuchungen sein müssen.

4. Spektroskopische Untersuchungen

Die IR- bzw. FIR-Spektren wurden an Pulverproben im Bereich von $4000 - 20 \text{ cm}^{-1}$, die RAMAN-Spektren im Bereich von $500 - 0 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen.

4.1. Untersuchungen am Tl_4HgI_6

HUART und DURIF (4) hatten nachgewiesen, daß Tl_4HgBr_6 und Tl_4HgI_6 isomorph sind. Eine im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Strukturanalyse bestätigte dieses mit der Ausnahme, daß das Quecksilber fehlgeordnet ist (Kap. 3.2.). Da am Tl_4HgBr_6 eine vollständige Symmetrieanalyse und Zuordnung der Schwingungsfrequenzen vorliegt (2), sollte ein Vergleich der spektroskopischen Daten die Lagefehlordnung charakterisieren als dynamische oder statische Verteilung, bzw. als statistische Orientierung in Domänen. Der Vergleich der Spektren beider Verbindungen ließ jedoch nur die Aussage zu, daß ein statisches Modell unwahrscheinlich erscheint. In Tabelle 4.1 sind die Schwingungsfrequenzen beider Verbindungen aufgeführt, wobei die Zuordnung für die Bromo-verbindung von GÖRZ (2) übernommen wurde.

4.2. Untersuchungen am $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$

Wie in Kapitel 3.3. diskutiert, ist diese Verbindung $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ aus linearen Cl-Hg-Cl-Hanteln und tetraedrischen HgCl_4 -Einheiten aufgebaut. In der reduzierten primitiven

Tl_4HgI_6		Tl_4HgBr_6		Zuordnung für Tl_4HgBr_6
IR	RAMAN	IR	RAMAN	
175 m	254 vw	217 m		$\gamma_3(HgBr_2)$
74 st sh	129 st		170 st	$\gamma_1(HgBr_2)$
			85 w	Translation der Br^- -Ionen
63 st	70 w	70 st		Translation der Br^- -Ionen; $\gamma_1(HgBr_2)$
			66,5 w	Translation der Br^- -Ionen
40 st	52 w	49 st		Translation der Br^- -Ionen
			37,5 m	$R_{x,y}(HgBr_2)$ in Phase
	34 w	33,5 m		Translationen von Tl^+ , $HgBr_2$
29 m			31 w	$R_{x,y}(HgBr_2)$ in Gegenphase
		24,5 m		Translationen von Tl^+ , $HgBr_2$
			18,5 m	Translationen von Tl^+

Tabelle 4.1 Schwingungsfrequenzen beim Tl_4HgI_6 und Tl_4HgBr_6

Zelle ergeben sich $3 \times 29 = 87$ Freiheitsgrade. Nach Abzug von den drei starren Translationen der Gesamtzelle ($\nu = 0$) sind 84 Faktorgruppenschwingungen möglich. Die Einheitszellenanalyse ist Tabelle 4.2, das Korrelationsdiagramm Tabelle 4.3 zu entnehmen. Um die zu erwartenden IR- bzw. RAMAN-Aktivitäten diskutieren zu können wurden die Symmetrierassen (irreduziblen Darstellungen) der inneren und äußeren Schwingungen der HgCl_2 -Moleküle (Punktgruppe $D_{\infty h}$) und HgCl_4^{2-} -Ionen (Punktgruppe T_d) mit den Symmetrierassen der Lagegruppen C_{4h} bzw. S_4 und der Einheitszellen-
gruppe C_{4h} des $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ in Beziehung gebracht.

C_{4h}	A_g	B_g	E_g	A_u	B_u	E_u
Hg(1)	0	0	0	1	0	1
Hg(2)	0	1	1	1	0	1
Tl(1)	3	3	3	3	3	3
Tl(2)	1	0	1	1	0	1
Cl(1)	1	0	1	1	0	1
Cl(2)	2	2	1	1	1	2
Cl(3)	1	0	1	1	0	1
Cl(4)	3	3	3	3	3	3
N_t	11	9	11	12	7	13
$T_A + T_{\text{opt}}$	7	6	7	8	4	9
T_A	0	0	0	1	0	1
R_{HgCl_2} (nur um z)	0	0	1	0	0	0
R_{HgCl_4}	1	0	1	0	1	1
N_i	3	3	2	4	2	3
Auswahlregeln	R	R	R	IR	-	IR

Tabelle 4.2 Einheitszellenanalyse von $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ (97)

Tabelle 4.3 Korrelationsdiagramm für $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$

HgCl ₂ -Molekül		
Freies Molekül	Lagesymmetrie	Einheitszellengruppe
$D_{\infty h}$	C_{4h}	C_{4h}
ν_1, σ^+	a_g	$1A_g \nu_1$ (R)
T_2', ν_3, σ_u^-	a_u	$2A_u \nu_3, T'_c$ (IR)
$T_{x', y'}, \nu_2, \pi_u$	e_u	$2E_u \nu_2, T'_{a,b}$ (IR)
$R_{x', y'}, \pi_g$	e_g	$1E_g R'_{a,b}$ (R)
HgCl ₄ ²⁻ -Einheit		
T_d	S_4	C_{4h}
$2\nu_1, a_1$	a	$3A_g \nu_1, \nu_2, R'_c$ (R)
$2\nu_2, e$	b	$4B_g \nu_2, \nu_3, \nu_4, T'_c$ (R)
$2T_{x,y,z}, 2\nu_3, 2\nu_4, t_2$	e	$4E_g \nu_3, \nu_4, T'_{a,b}, R'_{a,b}$ (R)
$2R_{x,y,z}, t_1$	t_1	$4A_u \nu_2, \nu_3, \nu_4, T'_c$ (IR)
		$3B_u \nu_1, \nu_2, R'_c$ (-)
		$4E_u \nu_3, \nu_4, T'_{a,b}, R'_{a,b}$ (IR)
Tl(1)		
	C_1	C_{4h}
$8T_{x,y,z}$	a	je 3 in jede ID.
Cl(3), Tl(2)		
	C_4	C_{4h}
$2 \times 2T_{x,y,z}$	a	$2A_g + 2A_u$
	e	$2E_g + 2E_u$
Cl(2)		
	C_s	C_{4h}
$4T_{x,y,z}$	$2a$	$2A_g + 2B_g + 2E_u$
	a	$A_u + B_u + E_g$

Unter Berücksichtigung der Interpretation der Schwingungsspektren von HgCl_2 und einigen Chloromercuraten (98-100) konnte eine weitgehende Zuordnung der Schwingungen erfolgen (Tabelle 4.4).

Tabelle 4.4 Schwingungen im $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ und ihre Zuordnung

IR (cm^{-1})	RAMAN (cm^{-1})	Zuordnung
330 vw		$\nu_3(\text{HgCl}_2)$
	285 m sh	$\nu_1(\text{HgCl}_2)$
	271 m	$\nu_1(\text{HgCl}_4)$
260 m sh		$\nu_3(\text{HgCl}_4)$
223 m	231 vw sh	
154 m		$\nu_2(\text{HgCl}_2)$
103 st	98 w sh	$\nu_4(\text{HgCl}_4)$
82 st sh	81 m	$\nu_2(\text{HgCl}_4)$
67 st		$\tau'(\text{Cl}^-)$
	61 m	
	49 st	$R^1(\text{HgCl}_2)$
44 st		
	42,5 st	
	33 m	
29 m		
	25 st	
19 w sh		
14 w		

4.3. Untersuchungen am $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$

Wie in Kapitel 3.5. diskutiert enthält die Verbindung $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$ zwei kristallographisch verschiedene Hg-Atome, die jeweils von zwei Chlor-Atomen zu linearen Cl-Hg-Cl-Hanteln ergänzt werden. Dabei liegt die Cl(1)-Hg(1)-Cl(1)-Hantel symmetriebedingt linear vor, die Cl(2)-Hg(2)-Cl(3)-Einheit ist dagegen leicht geknickt ($\angle(\text{ClHgCl}) = 178^\circ$). In der reduzierten primitiven Zelle ergeben sich $3 \times 17 - 3 = 48$ Freiheitsgrade. Die Einheitszellenanalyse ist Tabelle 4.5, das Korrelationsdiagramm Tabelle 4.6 zu entnehmen. Um die zu erwartenden IR- bzw. RAMAN-Aktivitäten diskutieren zu können, wurden die Symmetrierassen (irreduziblen Darstellungen) der inneren und äußeren Schwingungen der HgCl_2 -Moleküle (Punktgruppe $D_{\infty h}$) mit den Symmetrierassen der Einheitszellengruppe C_{2h} des $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$ in Beziehung gebracht.

Auch in diesem Fall konnten die Schwingungen unter Berücksichtigung der Interpretation der Schwingungsspektren vom HgCl_2 und einigen Chloromercuraten (98-100) weitgehend zugeordnet werden (Tabelle 4.7).

4.4. Untersuchungen an TlHgCl_3

Wie in Kapitel 3.4. gezeigt, besteht zwischen der Struktur des NH_4CdCl_3 und derjenigen des TlHgCl_3 eine sehr enge Beziehung. Auch die Schwingungsspektren einiger in diesem Typ kristallisierenden Verbindungen (NH_4CdCl_3 , $\beta\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$ (98,99)) zeigen Gemeinsamkeiten. Allerdings

Tabelle 4.5 Einheitszellenanalyse vom $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$

C_{2h}	A_g	B_g	A_u	B_u
Tl	0	0	1	2
Hg(1)	0	0	1	2
Hg(2)	3	3	3	3
Cl(1)	2	1	1	2
Cl(2)	3	3	3	3
Cl(3)	3	3	3	3
Cl(4)	0	0	1	2
N_t	11	10	13	17
$T_A + T_{\text{opt}}$	3	3	6	9
T_A	0	0	1	2
$R(\text{Hg}(1)\text{Cl}_2)$	1	1	0	0
$R(\text{Hg}(2)\text{Cl}_2)$	3	3	3	3
N_i	4	3	4	5
Auswahlregeln	R	R	IR	IR

Erklärung der Abkürzungen für Tabelle 4.2 und 4.5:				
N_t	=	Gesamtzahl der Moden		
T_A	=	akustische Moden		
T_{opt}	=	Translationen		
R	=	Rotationen		
N_i	=	interne Moden		

Tabelle 4.6 Korrelationsdiagramm für $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$

Freies Molekül	Lagesymmetrie	Einheitszellengruppe
Hg(1)Cl ₂ -Molekül		
$D_{\infty h}$ ν_1, σ_g^+ $T_{z'}, \nu_3, \sigma_u^+$ $T_{x', y'}, \nu_2, \pi_u$ $R_{x', y'}, \pi_g$	C_{2h} a_g b_u a_u b_g	C_{2h} $2A_g$ $4B_u$ $2A_u$ $1B_g$
	$\nu_1(1),$ $\nu_3(1), \nu_2(1), T, T'_z$ $\nu_2(1),$ $R'(1)$	$R'(1)$ T, T'_z T'
Hg(2)Cl ₂ -Molekül		
$D_{\infty h}$ $4\nu_1, \sigma_g^+$ $4T_{z'}, 4\nu_3, \sigma_u^+$ $4T_{x', y'}, 4\nu_2, \pi_u$ $4R_{x', y'}, \pi_g$	C_1 $(36)a$	C_{2h} $9A_g$ $9B_u$ $9A_u$ $9B_g$
C_{2h}		
$T_{x', y', z'} (T1)$ $T_{x', y', z'} (Cl(4))$	a_u $2b_u$	$A_u + A_u$ $2B_u + 2B_u$

Tabelle 4.7 Schwingungen im $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$ und ihre Zuordnung

IR (cm^{-1})	RAMAN (cm^{-1})	Zuordnung
386 vw sh	385 vw	} $\nu_3(\text{Hg}(1)\text{Cl}_2 + \text{Hg}(2)\text{Cl}_2)$
368 m sh		
350 st		
	314 m	$\nu_1(\text{Hg}(1)\text{Cl}_2)$
305 m sh	303 st	$\nu_1(\text{Hg}(2)\text{Cl}_2)$
	265 w	
154 m		} $\nu_2(\text{Hg}(1)\text{Cl}_2 + \text{Hg}(2)\text{Cl}_2)$
	148 w	
142 m		
131 m sh		
	122 m	$\tau'(\text{Cl}(4))$
117 m sh		$\rho'(\text{Hg}(1)\text{Cl}_2 + \text{Hg}(2)\text{Cl}_2)$
	109 m	$\tau'(\text{Cl}(4))$
106 st sh		$\rho'(\text{Hg}(1)\text{Cl}_2 + \text{Hg}(2)\text{Cl}_2)$
82 st	82 st	} $\tau'(\text{Cl}(4))$
75 st sh		
64 st sh		
	53 m	} $\tau'(\text{Hg}(2)\text{Cl}_2)$
	38 m	
	31 m	
31 m		
25 m		

Erklärung der Abkürzungen für Tabelle 4.1, 4.4, 4.7, 4.8
4.9 und 4.10:

st = stark; m = mittel; w = schwach; vw = sehr schwach
sh = Schulter

treten auch Unterschiede zwischen den Spektren der Ammoniumsalze und den Spektren des TlHgCl_3 auf. In allen Fällen lag nur pulverförmiges Material vor, so daß auch bei den Ammoniumsalzen keine 100%ige Zuordnung der Schwingungen erfolgen konnte. Da auch im Rahmen dieser Arbeit vom TlHgCl_3 keine geeigneten einkristallinen Proben wegen der starken Verzwillingung der Kristalle längs b erhalten werden konnten, wurde die Zuordnung der Schwingungen analog den Ammonium-Verbindungen vorgenommen (Tabelle 4.8). Als gravierender Unterschied fällt beim RAMAN-Spektrum des TlHgCl_3 auf, das die beiden Banden der Hg-Cl-Schwingung sehr unterschiedliche Intensität besitzen. Die Lösung dieses Problems kann nur auf Grund von Untersuchungen an einkristallinem Material erfolgen.

Tabelle 4.8 Schwingungen im TlHgCl_3 und ihre Zuordnung

IR (cm^{-1})	RAMAN (cm^{-1})	Zuordnung
306 st	308 vwsh 263 m 158 vwsh	$B_u \nu_{\text{asym}}(\text{HgCl})_t$ $A_g \nu_{\text{sym}}(\text{HgCl})_t$ $A_g \nu_{\text{sym}}(\text{HgCl})_b$ $B_g(\text{Kette})$
153 st 147 st	114 m 83 m	$A_g(\text{Kette})$ $B_g(\text{Kette})$
75 st	68 w	$B_{2g}(\text{Translation})$
52 msh	53 vw 30 st	$\} A_g + B_{1g} + B_{3g}(\text{Translation})$
45 msh 27 w		

t = terminale Stellung

b = verbrückte Stellung der Chlor-Atome

4.5. Untersuchungen an $\text{NH}_4\text{HgX}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (X= Br, I)

Wie in Kapitel 3.6. durch röntgenographische Untersuchungen gezeigt, sind die beiden Verbindungen $\text{NH}_4\text{HgBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{HgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ isotyp zu den entsprechenden Kalium-Verbindungen. Von diesen liegen umfangreiche spektroskopische Untersuchungen vor z.T. sogar an einkristallinem Material (101). Auch die Schwingungsspektren der Ammonium-Verbindungen lassen Isotypie mit den entsprechenden K-Verbindungen erwarten. Die Schwingungen der NH_4 -Verbindungen sind Tabelle 4. 9 zu entnehmen.

4.6. Untersuchungen an $(\text{NH}_4)_2\text{HgX}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (X=Br, I)

Wie in Kapitel 3.7. durch röntgenographische Untersuchungen festgestellt wurde, sind die Verbindungen $(\text{NH}_4)_2\text{HgBr}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{HgI}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ isotyp. Die Schwingungsspektren beider Verbindungen unterstützen diese Aussage. Allerdings konnten auch auf Grund der $\nu(\text{Hg-X})$ nichts über die Hg-Koordination ausgesagt werden, da sich die Frequenzen bei der Schwere der vorliegenden Atome mit der Koordinationszahl nur sehr wenig verändern. Außerdem liegen in der Elementarzelle zwanzig Hg-Atome vor, so daß selbst bei gleicher Koordination für die $\nu(\text{Hg-X})$ mit Aufspaltungen zu rechnen ist.

Tabelle 4.10 enthält die Schwingungen beider Verbindungen.

$\text{NH}_4\text{HgBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{NH}_4\text{HgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		Zuordnung
IR	RAMAN	IR	RAMAN	
3520 st		3500 st		$\tilde{\nu}(\text{H}_2\text{O})$
3125 st		3140 st		$\nu_3(\text{NH}_4)$
		3025 st		$\nu_2(\text{NH}_4) + \nu_4(\text{NH}_4)$
		2815 m		$2 \times \nu_4(\text{NH}_4)$
1610 m				$\rho(\text{H}_2\text{O})$
1405 st		1415 st		$\nu_4(\text{NH}_4)$
500 w				} rocking } wagging (H_2O)
330 w		435 w		
237 m sh		199 w		
	177 st	148 m	148 w sh	
130 st		134 m		
	75 w sh		131 st	
51 w			120 m sh	
	46 st	89 st		
42 w		79 st sh		
	37 st	68 m sh		
	25 st		48 st	
		46 w		
			33 m	

Tabelle 4.9 Schwingungen der Verbindungen $\text{NH}_4\text{HgBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
und $\text{NH}_4\text{HgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$(\text{NH}_4)_2\text{HgBr}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$		$(\text{NH}_4)_2\text{HgI}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$		Zuordnung
IR	RAMAN	IR	RAMAN	
3515 st		3450 st sh		$\nu(\text{H}_2\text{O})$
3180 st		3150 st		$\nu_3(\text{NH}_4)$
3000 st		3050 st		$\nu_4(\text{NH}_4) + \nu_2(\text{NH}_4)$
2800 st		2830 st		$2 \times \nu_4(\text{NH}_4)$
1610 m		1650 w		$\delta(\text{H}_2\text{O})$
1400 st		1415 st		$\nu_4(\text{NH}_4)$
525 vw		435 vw		} rocking (H_2O) } wagging
335 vw		340 vw		
	174 m		126 st sh	
	164 st		120 st	
	82 w sh	108 st		
70 m		97 st		
56 m	56 st sh	87 st		
	47 st	74 st		
45 m			62 w sh	
31 m		57 w		
	30 m sh		45 st	
	27 m	38 m	38 st sh	
	18 m		25 m	
	9 st	24 w		
			15 st	

Tabelle 4.10 Schwingungen der Verbindungen $(\text{NH}_4)_2\text{HgX}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
(X=Br, I)

5. Experimenteller Teil

5.1. Ausgangssubstanzen

Es wurden die p.A.-Verbindungen der Fa. MERCK eingesetzt.

5.2. Darstellung der Thallium(I)-halogenomercurate(II)

5.2.1. Tl₁₀Hg₃Cl₁₆

a) Darstellung auf naßem Weg

Eine Suspension von 958,6 mg (3,997 mmol) TlCl und 271,1 mg (0,999 mmol) HgCl₂ in möglichst wenig Wasser wurde solange zum Sieden erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden war. Anschließend wurde die Lösung etwa fünf Minuten siedend gehalten, um eine quantitative Reaktion zu sichern. Beim Abkühlen scheidet sich Tl₁₀Hg₃Cl₁₆ in Form dünner Plättchen ab. Diese wurden abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und mehrere Tage über Blaugel oder Phosphorpentoxid getrocknet.

b) Darstellung im geschlossenen Rohr

TlCl und HgCl_2 wurden im Molverhältnis 10 : 3 in eine Glasampulle von 60 mm Länge und 12 mm Durchmesser eingewogen. Nach dem Abschmelzen wurde die Ampulle zwei Tage auf 200°C im Trockenschrank erhitzt.

c) Darstellung durch Hydrothermalsynthese

959,2 mg (4,000 mmol) TlCl und 272,2 mg (1,003 mmol) HgCl_2 wurden in eine Glasampulle von 60 mm Länge und 12 mm Durchmesser eingewogen; anschließend wurde die Ampulle etwa zur Hälfte (ca. 1,5 ml) mit destilliertem Wasser gefüllt und abgeschmolzen. Sodann wurde im Handautoklaven, der zum Druckausgleich mit etwas Trockeneis gefüllt wurde (ca. 50 atm Gegendruck) vier Tage auf 200°C erhitzt. Danach wurde abgekühlt, das entstandene Produkt in einen Filtertiegel überführt und die Flüssigkeit abgesaugt. Anschließend wurde gewaschen und die erhaltene Substanz über Blaugel oder Phosphorpentoxid getrocknet.

5.2.2. Tl₄HgI₆

a) Darstellung im geschlossenen Rohr

Analog Methode 5.2.1. b) wurden 331,7 mg (1,001 mmol) TlI und 112,8 mg (0,248 mmol) HgI₂ auf 200°C erhitzt.

b) Darstellung durch Hydrothermalsynthese

Analog Methode 5.2.1. c) wurden 331,2 mg (1,001 mmol) TlI und 114,3 mg (0,252 mmol) HgI₂ vier Tage erhitzt.

5.2.3. TlHgCl₃

a) Darstellung auf naßem Weg

Analog Methode 5.2.1. a) wurden TlCl und HgCl₂ im Molverhältnis 1 : 1 in Wasser gelöst. Durch Verdunstung des Lösungsmittels kristallisierte die Substanz in langen Nadeln aus.

b) Darstellung im geschlossenen Rohr

Analog Methode 5.2.1. b) wurden TlCl und HgCl₂ im Molverhältnis 1 : 1 auf 200°C erhitzt. Nach dieser Methode wurde auch TlHgBr₃ hergestellt.

5.2.4. TlHg₅Cl₁₁

a) Darstellung im geschlossenen Rohr

Analog Methode 5.2.1. b) wurden TlCl und HgCl₂ im

Molverhältnis 1 : 5 auf 200°C erhitzt. Durch sehr langsames Abkühlen (ca. 1°C pro Stunde) konnten auf diese Weise auch Einkristalle erhalten werden.

Folgende Verbindungen wurden ebenso dargestellt:

$\text{TlHg}_5\text{Br}_{11}$, $\text{NH}_4\text{Hg}_5\text{Cl}_{11}$, $\text{NH}_4\text{Hg}_5\text{Br}_{11}$, $\text{KHg}_5\text{Cl}_{11}$, $\text{KHg}_5\text{Br}_{11}$, $\text{CsHg}_5\text{Cl}_{11}$, $\text{RbHg}_5\text{Cl}_{11}$.

5.3. Darstellung von Ammonium-halogenomercuraten(II)

5.3.1. $\text{NH}_4\text{HgX}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (X=Br, I)

Die Darstellung erfolgte durch Methode 5.2.1. a), in dem NH_4X und HgX_2 im Molverhältnis 1 : 1 in Wasser gelöst wurden. Die Substanzen kristallisierten beim Verdunsten des Lösungsmittels aus.

5.3.2. $(\text{NH}_4)_2\text{HgX}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ (X=Br, I)

Die Darstellung erfolgte durch Methode 5.2.1. a), in dem NH_4X und HgX_2 im Molverhältnis 2 : 1 in Wasser gelöst wurde. Zunächst kristallisierten beim Verdunsten des Lösungsmittels die Verbindungen $\text{NH}_4\text{HgX}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus, die sich in der Mutterlauge beim weiteren Stehen jedoch wieder auflösten. Schließlich konnten die gesuchten Substanzen isoliert werden.

5.4. Analysenwerte

		ber. %	gef. %
$\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$:	Tl	63,61	63,6
	Hg	18,73	18,6
	Cl	17,66	17,8
Tl_4HgI_6 :	Tl	45,94	45,8
	Hg	11,27	11,4
	I	42,79	42,5
TlHgCl_3 :	Tl	39,97	39,6
	Hg	39,23	39,9
	Cl	20,80	21,0
$\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$:	Tl	12,80	12,5
	Hg	62,79	63,0
	Cl	24,41	24,5
$\text{NH}_4\text{HgBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:	Hg	42,11	41,7
	Br	50,32	49,7
	N	2,94	3,1
	H	1,27	1,2
$\text{NH}_4\text{HgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:	Hg	32,49	32,7
	I	61,67	61,2
	N	2,27	2,6
	H	0,98	0,9

	ber. %	gef. %
$(\text{NH}_4)_2\text{HgBr}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ Hg	35,48	34,9
Br	56,54	55,9
N	4,96	5,0
H	1,61	1,7
$(\text{NH}_4)_2\text{HgI}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ Hg	26,63	27,6
I	67,39	66,7
N	3,72	3,6
H	1,20	1,3

5.5. Analysenmethoden

Wurden Einkristalle aus einem Lösungsmittel gezüchtet, so wurde die Äquivalenz der Substanz durch einen Vergleich der Pulveraufnahmen bewiesen.

Quecksilber

Quecksilber wurde entweder gravimetrisch durch Fällung als HgS aus essigsauerm Medium oder titrimetrisch mit Komplexon-III-Lösung bestimmt.

Thallium

Thallium wurde entweder durch Titration mit Bromatlösung oder gravimetrisch mit Thioglykolsäure- β -Aminonaphthalid ("Thionalid") aus acetonhaltiger Lösung bestimmt (102).

Halogenid

Die Halogenide wurden durch Titration mit Silbernitratlösung bestimmt. Die Endpunktsanzeige erfolgte potentiometrisch.

Stickstoff und Wasserstoff

Stickstoff und Wasserstoff wurden nach den Methoden der Mikroelementaranalyse bestimmt.

5.6. Dichtebestimmung

Die Dichte der kristallinen Verbindungen wurde mit

jeweils etwa 150 mg Substanz in einem Pyknometer von 3 cm³ Inhalt mit n-Heptan (Dichte 0,6836 g/cm³ bei 20°C) als flüssiger Phase bestimmt. Um eine Verfälschung durch anhaftende Luftblasen zu vermeiden, wurden die Substanzen in das bereits halb gefüllte Pyknometer langsam eingebracht und anschließend das n-Heptan im Ultraschallbad entgast. Die Dichte berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$d_{kr.} = d_{fl.} \frac{m_{kr.}}{m_{kr.} + (m_1 - m_2)} ;$$

$d_{kr.}$ = Dichte der Kristalle

$d_{fl.}$ = Dichte des n-Heptan

$m_{kr.}$ = Masse der Kristalle

m_1 = Masse (Pyknometer + n-Heptan)

m_2 = Masse (Pyknometer + n-Heptan + Kristalle)

5.7. Thermoanalytische Untersuchungen

Thermisch untersucht wurden die Substanzen mit einem Thermogravimetric Analyser 950 der Fa. DUPONT. Von Interesse war dabei das thermische Verhalten der Verbindungen sowohl im offenen, als auch im geschlossenen System. Desweiteren wurde der Kristallwassergehalt der Substanzen überprüft.

5.8. Schwingungsspektren

Die IR-Spektren wurden an einem Doppelstrahl-Gitterspektrometer 621 der Fa. PERKIN-ELMER im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 200 cm^{-1} aufgenommen. Die Proben wurden als KBr-, CsI- oder Polyethylen-Preßlinge vermessen. Die Aufnahme der RAMAN-Spektren im Bereich 500 cm^{-1} bis 15 cm^{-1} erfolgte am RAMAN-Spektrometer 82 der Fa. CARY, das mit einem Kryptonionenlaser der Fa. SPECTRA-PHYSIKCS Modell 165 betrieben wurde. Die Vermessung der FIR-Spektren erfolgte an einem FOURIER-Spektrometer FIR 30 der Fa. POLYTEC.

5.9. Röntgenographische Untersuchungen

5.9.1. Pulveraufnahmen

Pulveraufnahmen zur Charakterisierung der Verbindungen wurden unter Verwendung von CuK_α -Strahlung ($154,18\text{ pm}$) mit einer GUINIER-DE-WOLFF-II-Kamera der Fa. NONIUS am Kristalloflex der Fa. SIEMENS hergestellt. In allen Fällen wurde $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (p.A. Fa. MERCK, $a = 785,68\text{ pm}$) als Eichsubstanz zur Standardisierung der Meßwerte verwendet. Die Vermessung der Aufnahmen erfolgte mit

einem GUINIER-Viewer der Fa. NONIUS, die Linienintensitäten wurden visuell abgeschätzt. Es wurden dabei in Abschnitt 6 folgende Abkürzungen verwendet: sst: sehr stark; st: stark; m: mittel; s: schwach; ss: sehr schwach.

5.9.2. Einkristallaufnahmen

Einkristallaufnahmen wurden an WEISSENBERG-Kameras der Firmen NONIUS und STOE, an PRECESSION-Kameras der Fa. NONIUS und am EXPLORER der Fa. STOE angefertigt. Die genannten Geräte wurden am Kristalloflex der Fa. SIEMENS betrieben, wobei für WEISSENBERG-Kameras $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, für PRECESSION-Kameras und den EXPLORER $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (71,069 pm) verwendet wurde. Die Aufnahmen wurden mit den üblichen Methoden ausgewertet (103,104).

5.9.3. Diffraktometermessungen

Die Reflexintensitäten für einen dreidimensionalen Datensatz wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer PW 1100 der Fa. PHILIPS bestimmt,

das durch einen Prozeßrechner gesteuert wurde. Die Messung erfolgte im ω -Scan-Modus unter Verwendung graphit-monochromatisierter MoK α -Strahlung. Der Peak innerhalb des Scan-Bereichs wurde in Schritten von 0,01 $^\circ$ durchlaufen. Die Einzelintensitäten wurden aufsummiert. Der Untergrund wurde jeweils rechts und links vom Reflex mit der halben Meßzeit stationär gemessen. Nach je 60 Minuten Meßzeit wurden drei Standardreflexe gemessen. Durch Zentrierung dieser Reflexe wurde die Orientierungsmatrix des Diffraktometers neu bestimmt. Die Intensitäten dienten bei der Auswertung zur Korrektur bei eventueller Zersetzung des verwendeten Kristalls. Eine Korrektur der Daten vom Vierkreisdiffraktometer, d.h. eine Prüfung auf Stanzfehler der als Datenträger verwendeten Lochstreifen, sowie LPG- und Absorptionskorrektur für kugelförmige Proben wurde vorgenommen.

5.10. Durchführung der Berechnungen

Für die Berechnungen stand am Rechenzentrum der Universität Erlangen-Nürnberg ein TR440-Dreifachprozessor der Fa. COMPUTERGESELLSCHAFT KONSTANZ (früher TELEFUNKEN) zur Verfügung. Die Zeichnungen wurden im Off-Line-Betrieb auf einem Plotter Typ 122

der Fa. BENSON erstellt. Es standen folgende Programme zur Verfügung:

1. Programm POWDER zur Auswertung von Pulveraufnahmen (105).
2. Programm LAZY PULVERIX zur Simulation von Pulveraufnahmen (106).
3. Programm LSTREIF zur Korrektur der Daten vom Vierkreisdiffraktometer (107).
4. Strukturbestimmungsprogramm SHELX-76 (75).
5. Programm ORTEP zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen (108).
6. Programm DISTANG zur Abstände- und Winkelberechnung (109).
7. Programm ECDN zur Berechnung der effektiven Koordinationszahl (71).

Mit diesen genannten Programmen wurde von Dr. W. Kehr ein Netz von Serviceprogrammen und Prozeduren aufgebaut (110).

Für die Überlassung der Programme danke ich den Autoren. Den Herren des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg danke ich für die zur Verfügung gestellten Rechenzeit und für die Unterstützung bei der Durchführung der Berechnungen.

6. Auswertung der Guinieraufnahmen

6.1. Guinieraufnahme von $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber}}$	h k l	d_{gem}	Int.
1	0,00853	0,00858	1 1 0	834,89	24
2	0,01194	0,01188	0 2 0	705,41	1
3	0,01730	0,01732	-1 1 1	586,10	87
4	0,01860	0,01847	0 0 1	565,29	2
5	0,02253	0,02246	2 0 0	513,63	7
6	0,03042	0,03035	0 2 1	442,02	73
7	0,03242	0,03234	1 3 0	428,15	35
8	0,03339	0,03334	-2 2 1	421,91	63
9	0,03439	0,03433	2 2 0	415,71	92
10	0,03694	0,03679	1 1 1	401,10	9
11	0,04109	0,04108	-1 3 1	380,28	97
12	0,04283	0,04276	-3 1 1	372,50	9
13	0,05355	0,05350	3 1 0	333,13	3
14	0,05747	0,05741	-2 0 2	321,58	47
15	0,06050	0,06055	1 3 1	313,42	16
16	0,06050	0,06040	2 0 1	313,42	42
17	0,06305	0,06301	-1 1 2	307,02	10
18	0,06647	0,06652	-3 3 1	299,00	63
19	0,06913	0,06898	-3 1 2	293,20	4
20	0,06913	0,06897	-2 4 1	293,20	65
21	0,06931	0,06936	-4 0 1	292,82	100
22	0,06998	0,06996	2 4 0	291,42	71

Fortsetzung Tabelle 6.1.

Nr.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber}}$	h k l	d_{gem}	Int.
23	0,07393	0,07389	0 0 2	283,53	1
24	0,07714	0,07725	3 3 0	277,57	52
25	0,08003	0,07984	1 5 0	272,50	9
26	0,08130	0,08124	-4 2 1	270,36	2
27	0,08586	0,08577	0 2 2	263,09	57
28	0,08679	0,08676	-1 3 2	261,67	3
29	0,08860	0,08858	-1 5 1	258,99	19
30	0,08984	0,08983	4 0 0	257,19	4
31	0,09274	0,09273	-3 3 2	253,14	2
32	0,09777	0,09772	-4 2 2	246,54	41
33	0,10193	0,10195	1 1 2	241,47	15
34	0,10193	0,10170	4 2 0	241,47	13
35	0,10690	0,10689	0 5 0	235,78	43

6.2. Guinieraufnahme vom $(\text{NH}_4)_2\text{HgBr}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$

Nr.	$\sin^2 \gamma_{\text{gem}}$	$\sin^2 \gamma_{\text{ber}}$	h k l	d _{gem}	Int. (gesch.)
1	0,00557	0,00565	0 0 2	1032,47	ss
2	0,00557	0,00565	1 0 1	1032,47	ss
3	0,00626	0,00638	1 1 0	974,34	m
4	0,01190	0,01203	1 1 2	706,54	s
5	0,01404	0,01423	1 2 1	650,70	sst
6	0,01404	0,01423	0 2 2	650,70	sst
7	0,01676	0,01695	1 0 3	595,42	m
8	0,01676	0,01693	2 0 0	595,42	m
9	0,01822	0,01834	2 0 1	571,08	st
10	0,02033	0,02049	2 1 1	540,62	m
11	0,02245	0,02261	0 0 4	514,52	st
12	0,02245	0,02258	2 0 2	514,52	st
13	0,02342	0,02354	1 3 0	503,79	s
14	0,02543	0,02551	2 2 0	483,42	s
15	0,02543	0,02553	1 2 3	483,42	s
16	0,02679	0,02684	1 0 4	470,96	st
17	0,02679	0,02692	2 2 1	470,96	st
18	0,02883	0,02899	1 1 4	454,06	ss
19	0,03108	0,03116	2 2 2	437,28	m
20	0,03108	0,03119	0 2 4	437,28	m
21	0,03169	0,03179	2 1 3	433,06	s
22	0,03414	0,03432	0 4 0	417,25	s

usw.

6.3. Guinieraufnahme vom $\text{NH}_4\text{HgI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Nr.	$\sin^2_{\text{gem}}$	$\sin^2_{\text{ber}}$	h k l	d_{gem}	Int.(gesch.)
1	0,01098	0,01108	0 1 1	735,67	sst
2	0,01882	0,01892	1 1 1	561,87	m
3	0,01925	0,01935	0 0 2	555,64	s
4	0,02482	0,02495	0 2 0	489,29	s
5	0,03128	0,03138	2 0 0	435,88	m
6	0,03274	0,03280	1 2 0	426,07	ss
7	0,04231	0,04245	2 1 1	374,78	m
8	0,04419	0,04430	0 2 2	366,72	m
9	0,05061	0,05072	2 0 2	342,67	sst
10	0,05198	0,05215	1 2 2	338,12	m
11	0,05616	0,05633	2 2 0	325,31	m
12	0,05747	0,05761	1 1 3	321,58	m
13	0,06081	0,06098	0 3 1	312,62	m
14	0,07546	0,07568	2 2 2	280,64	m
15	0,08119	0,08115	2 1 3	270,55	m
16	0,09228	0,09236	2 3 1	253,77	s
17	0,09544	0,09556	3 2 0	249,54	s
18	0,09937	0,09968	0 3 3	244,55	s
19	0,10240	0,10234	0 2 4	240,88	s
20	0,10755	0,10752	1 3 3	235,07	m
21	0,10993	0,11018	1 2 4	232,51	s
22	0,12529	0,12551	4 0 0	217,79	m
23	0,12679	0,12675	3 3 0	216,50	m

usw.

6.4. Guinieraufnahme vom $\text{NH}_4\text{HgBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Nr.	$\sin^2_{\text{gem}}$	$\sin^2_{\text{ber}}$	h k l	d_{gem}	Int.(gesch.)
1	0,00793	0,00809	0 2 0	865,52	sst
2	0,02279	0,02294	0 0 2	510,70	st
3	0,03099	0,03102	0 2 2	437,92	m
4	0,03212	0,03204	1 1 0	430,16	st
5	0,03212	0,03235	0 4 0	430,16	st
6	0,05449	0,05497	1 1 2	330,25	st
7	0,05512	0,05528	0 4 2	328,37	st
8	0,07107	0,07115	1 3 2	289,18	m
9	0,07270	0,07278	1 6 0	285,91	st
10	0,09171	0,09175	0 0 4	254,56	s
11	0,09567	0,09572	0 6 2	249,24	s
12	0,09964	0,09982	1 3 3	244,21	s
13	0,09964	0,09984	0 2 4	244,21	s
14	0,10343	0,10349	1 5 2	239,70	m
15	0,11984	0,12006	2 0 0	222,69	m
16	0,12384	0,12410	0 4 4	219,06	m
17	0,12384	0,12378	1 1 4	219,06	m
18	0,12916	0,12939	0 8 0	214,50	st
19	0,12916	0,12908	1 7 0	214,50	st
20	0,13975	0,13996	1 3 4	206,22	m
21	0,14284	0,14299	2 0 2	203,98	s
22	0,15198	0,15201	1 7 2	197,74	st
23	0,15198	0,15233	0 8 2	197,74	st
24	0,16442	0,16453	0 6 4	190,11	ss
25	0,17221	0,17231	1 5 4	185,77	s

7. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden präparative und röntgenographische Untersuchungen an Halogënomercuraten(II) einwertiger Kationen, speziell des Thallium(I) vorgenommen (Tabelle 8.1). Im Vordergrund der Betrachtung

Tabelle 8.1 Übersicht über die Thallium(I)-halogenomercurate(II)

Zusammensetzung	Molverhältnis $\text{HgX}_2 : \text{TlX}$	Raumgruppe	Verbindungen	Lit.
$\text{TlHg}_5\text{X}_{11}$	1 : 0,2	C2/m C_{2h}^3 - (Nr.12 d.Int.Tab.)	$\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$ $\text{TlHg}_5\text{Br}_{11}$	6 6
TlHgX_3	1 : 1	Pnma D_{2h}^{16} - (Nr.62 d.Int.Tab.)	TlHgCl_3 TlHgBr_3 $\text{TlHgCl}_x\text{Br}_{3-x}$	5 5 73
$\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{X}_{16}$	1 : 3,33	I4/m C_{4h}^5 - (Nr.87)	$\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_x\text{Br}_{16-x}$	5 73
Tl_4HgX_6	1 : 4	P4/mnc D_{4h}^6 - (Nr.128 d.Int.Tab.)	Tl_4HgBr_6 Tl_4HgI_6 $\text{Tl}_4\text{HgBr}_x\text{Cl}_{6-x}$ $\text{Tl}_4\text{HgBr}_x\text{I}_{6-x}$	1,4 3,53 2,73 4

tungen stand das Studium der Koordinationspolyeder, die sowohl am Thallium(I) als auch am Quecksilber(II) eine ungewöhnliche Vielfalt erwarten ließen. Dabei sollte vor allem der strukturelle Einfluß des "inert pair" am Tl(I) untersucht werden.

Es konnten die thalliumreichen Verbindungen Tl_4HgI_6 und $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$ dargestellt und Röntgenstrukturanalysen angefertigt werden. In der Iodoverbindung, die isomorph zum Tl_4HgBr_6 kristallisiert, wird eine verzerrt oktaedrische (2+4)-Koordination am Quecksilber gefunden. Diese Verbindung ist damit neben der gelben Modifikation vom HgI_2 die einzige, in der digonale I-Hg-I-Einheiten vorliegen. Allerdings ist das Hg fehlgeordnet und aus dem Zentrum des verzerrten Oktaeders in Richtung auf eine stark verzerrte tetraedrische (2+2+2)-Koordination herausgerückt ($\angle (IHgI) = 163^\circ$). Im $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$ dagegen liegen sowohl digonale Cl-Hg-Cl-Hanteln vor, die von vier weiteren Cl^- -Ionen zu einem verzerrten Oktaeder ergänzt werden, als auch tetraedrische $HgCl_4$ -Einheiten, eine für Chloromercurate sehr ungewöhnliche Hg-Koordination.

Vom Tl_4HgX_6 ($X=Br, I$) konnten isotype Verbindungen mit Tl, In und NH_4 als einwertigen und Hg, Ge, Mn, Cd und Sn als zweiwertigen Kationen dargestellt, bzw. die Pulverdiagramme analog indiziert werden.

In beiden Strukturtypen ist das Thallium von acht Halogen-

Atomen in Form eines "bicapped trigonal prism" umgeben. Vor der dritten Quadratseite liegt im Bereich zwischen 368 - 391 pm ein Tl-Atom. Im $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ ist ein weiteres Tl-Atom in Form eines "bicapped antiprism" umgeben. Der Aufbau dieser Struktur aus $2\left[\text{TlHgCl}_4\right]^-$ -Schichtpaketen, HgCl_2Cl_4 -Oktaedern, sowie Tl^+ - und Cl^- -Ionen kann formuliert werden als $8\text{ Tl}^+ \cdot 2\left[\text{TlHgCl}_4\right]^- \cdot \left[\text{HgCl}_2\text{Cl}_4\right]^{4-} \cdot 2\text{ Cl}^-$.

Die enge strukturelle Verwandtschaft beider Strukturtypen kommt dadurch zum Ausdruck, daß sich die $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ -Struktur ansehen läßt als Verknüpfung von zwei Tl_4HgX_6 -Schichtpaketen über Hg- und Tl-Atome.

Von der quecksilberreichen Verbindung $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$ wurde ebenfalls eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die Verbindung zeigt eine dem HgCl_2 verwandte Struktur aus raumnetzartig verknüpften Cl-Hg-Cl -Hanteln. Die Hg-Atome sind wie erwartet (2+4) verzerrt oktaedrisch umgeben. In dieses Netzwerk sind isolierte Cl^- - und Tl -Atome so eingelagert, daß eine $1\left[\text{TlCl}_{2/2}\right]$ -Kette ($d(\text{Tl-Cl}) = 323\text{ pm}$) gebildet wird und die Formulierung als Doppelsalz $\text{TlCl} \cdot 5\text{HgCl}_2$ naheliegt. Die Tl-Atome sind verzerrt würfelförmig mit zwei zusätzlichen Cl-Atomen vor gegenüberliegenden Flächen umgeben. Diese können durch einwertige Alkalikationen ersetzt werden. Somit konnte ein neuer Strukturtyp $\text{MHg}_5\text{X}_{11}$ ($\text{M} = \text{Tl}, \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) charakterisiert werden.

Vom TlHgCl_3 wurde eine Parameterbestimmung durchgeführt, die für den Tl-Polyeder ein "tricapped trigonal prism" ergab. Die Hg-Koordination ist verzerrt (2+4) oktaedrisch. Der wesentliche Strukturbaustein ist eine $^1[\text{HgCl}_{1/1}\text{Cl}_{2/2}\text{Cl}_{3/3}]$ -Doppeloktaederkette (NH_4CdCl_3 -Typ).

Bei der Diskussion der Tl- und Hg-Polyeder wurde versucht, über die Koordination durch Berechnung einer effektiven Koordinationszahl (ECoN) auf einfache Weise quantitative Aussagen zu machen. So konnten vernünftige Werte für die Koordinationszahl und die fiktiven Ionenradien (MEFIR) berechnet werden, die einen Vergleich der Ergebnisse zuließen.

Allen Tl-Polyedern gemeinsam ist, daß sie von hochsymmetrischen Anordnungen abgeleitet werden können. Die Abstände der Ligand-Atome liegen z.T. in recht großen Bereichen. Diese Verzerrungen werden auf den Einfluß des "inert pair" am Tl(I) zurückgeführt. Allerdings ist die stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaares in keiner dieser Strukturen zu erkennen; es scheint weitgehend s-Charakter aufzuweisen.

Ergänzend zu den röntgenographischen Untersuchungen wurden von allen Verbindungen Schwingungsspektren angefertigt und interpretiert. Diese ließen im Falle der Verbindungen $(\text{NH}_4)_2\text{HgX}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) allerdings ebenso keine Schlußfolgerung über die Koordination am Hg zu wie die röntgenographische Bestimmung der Zellmetrik und Raumgruppe.

Dieses interessante Problem muß somit das Ziel weiterer Untersuchungen sein.

8. Literaturverzeichnis

1. K.BRODERSEN, G.THIELE u. G.GÖRZ,
Z.Anorg.Allg.Chem. 401, 217 (1973).
2. G.GÖRZ,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1972).
3. J.HUART u. A.DURIF,
C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 257, 657 (1963).
4. J.HUART u. A.DURIF,
Bull.Soc.Franc.Miner.Crist. 87(1), 103 (1964).
5. J.HUART,
Bull.Soc.Franc.Miner.Crist. 88(1), 65 (1965).
6. J.HUART,
Bull.Soc.Franc.Miner.Crist. 89(1), 23 (1966).
7. D.FINK u. R.HOPPE,
Z.Anorg.Allg.Chem. 422, 1 (1976).
8. R.L.AMMLUNG, D.F.SHRIVER, M.KAMIMOTO, D.H.WHITMORE,
J.Solid State Chem. 21, 185 (1977).
9. A.RABENAU, H.SCHULZ u. W.STOEGER,
Naturwissenschaften 63, 245 (1976).
10. C.A.MCAULIFFE,
"The Chemistry of Mercury",
S.60ff, Macmillan Press Ltd., London (1977).

11. H.BRAEKKEN u. W.SCHOLTEN,
Z.Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik,
Kristallchem. 89, 448 (1934).
12. D.GRDENIC,
Ark.Kemi 22, 14 (1950).
13. H.J.VERWEEL u. J.M.BIJVOET,
Z.Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik,
Kristallchem. 77, 122 (1931).
14. H.BRAEKKEN,
Z.Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik,
Kristallchem. 81, 152 (1932).
15. J.S.VAN NEST,
Z.Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik,
Kristallchem. 47, 263 (1909).
16. G.A.JEFFREY u. M.VLASSE,
Inorg.Chem. 6, 396 (1967).
17. J.M.BIJVOET, A.CLAASSEN u. A.KARSSEN,
Proc.Nederl.Akad.Wetensch. 29, 529 (1926).
18. R.F.ROLSTEN,
"Iodide-Metals and Metal-Iodides",
Wiley and Sons Inc., New York (1961).

19. R.W.G.WYCKOFF,
"Crystal Structures",
Interscience, New York (1963).
20. D.SCHWARZENBACH,
Z.Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik,
Kristallchem. 128, 97 (1968).
21. H.W.KOHLSCHÜTTER,
Kolloidchem.Beih. 24, 319 (1927).
22. W.S.GORSKY,
Physik.Z.Sowjetunion 6, 515 (1934).
23. H.MIKLER,
Monatsh.Chem. 103, 110 (1972).
24. K.J.FISCHER u. R.S.DRAGO,
Inorg.Chem. 14, 2804 (1975).
25. L.E.ORGEL,
J.Chem.Soc. 1958, 4186.
26. R.S.NYHOLM,
Proc.Chem.Soc. 1961, 273.
27. A.G.LEE,
"The Chemistry of Thallium",
Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1971).

28. A.G.LEE,
Coord.Chem.Rev. 8, 289 (1972).
29. J.D.DUNITZ u. L.E.ORGEL,
Adv.Inorg.Chem.Radiochem. 2, 1 (1960).
30. N.W.ALCOCK u. H.D.B.JENKINS,
J.Chem.Soc.Dalton, 1907 (1974).
31. A.RUOFF u. J.WEIDLEIN,
Z.Anorg.Allg.Chem. 370, 113 (1969).
32. L.HELMHOLZ,
Z.Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik,
Kristallchem. 95, 129 (1936).
33. G.A.SAMARA, L.C.WALTERS u. D.A.NORTHROP,
J.Phys.Chem.Solids 28, 1875 (1967).
34. I.C.ZAHNER u. H.G.DRICKAMER,
J.Phys.Chem.Solids 11, 92 (1959).
35. E.A.PEREZ-ALBUERNE u. H.G.DRICKAMER,
J.Chem.Phys. 43, 1381 (1965).
36. A.J.EDWARDS, R.D.PEACOCK, A.SAID,
J.Chem.Soc. 1962, 4643.
37. C.D.KENNEDY, R.D.PEACOCK,
J.Chem.Soc. 1963, 3392.

38. K.F.GÜNTHER,
Inorg.Chem. 3, 923 (1964).
39. V.V.SAFONOV, V.A.GRIN'KO, M.B.VARFOLOMEEV
E.S.MALYSHEVA, V.I.KSENZENKO,
Russ.J.Inorg.Chem. 18, 1503 (1973).
40. A.ZODKEVITZ, J.MAKOVSKY, Z.H.KALMAN,
Isr.J.Chem. 8, 755 (1970).
41. H.T.WITTEVEEN, J.A.R.VAN VEEN,
J.Chem.Phys. 58, 186 (1973).
42. H.J.SEIFERT, B.KIEWISCH,
J.Therm.Anal. 13, 33 (1978).
43. B.V.BEZNOSIKOV,
Kristallografiya 23, 113 (1978).
44. B.V.BEZNOSIKOV, L.A.POZDUYAKOVA,
Deposited Doc.,VINITI, 14, 2 (1975).
45. I.K.TOVMAS'YAN, V.P.RADINA, V.V.BABANSKII,
Nekot.Vop.Sovrem.Estestvozn. 1971, 325.
(von CA. 79, 71143r)
46. H.J.SEIFERT, L.STAEUDEL,
Z.Anorg.Allg.Chem 429, 105 (1977).

47. W.STOEGER, H.SCHULZ, A.RABENAU,
Z.Anorg.Allg.Chem. 432, 5 (1977).
48. W.STOEGER, A.RABENAU,
Z.Naturforsch. 33b, 740 (1978).
49. A.RABENAU, W.STOEGER,
Angew.Chem. 90, 627 (1978).
50. H.J.SEIFERT, T.KRIMMEL, W.HEINEMANN,
J.Therm.Anal. 6, 175 (1974).
51. H.W.ZANDBERGEN, G.C.VERSCHOOR, D.J.W.IJDO,
Acta Crystallogr. B35, 1425 (1979).
52. W.STOEGER,
Z.Naturforsch. 32b, 975 (1977).
53. H.J.BERTHOLD, D.HAAS, R.TAMME, K.BRODERSEN,
K.P.JENSEN, D.MESSER, G.THIELE,
Z.Anorg.Allg.Chem. 456, 29 (1979).
54. F.G.RAS, D.J.W.IJDO, G.C.VERSCHOOR,
Acta Crystallogr. B33, 259 (1977).
55. H.L.KELLER,
Z.Naturforsch. 31b, 885 (1976).
57. B.N.FIGGIS, M.GERLOCH, R.MASON,
Acta Crystallogr. 17, 506 (1964).

58. H.L.KELLER,
Z.Anorg.Allg.Chem. 432, 141 (1977).
59. G.THIELE, W.RINK,
Z.Anorg.Allg.Chem. 414, 47 (1975).
60. G.THIELE, W.RINK,
Z.Anorg.Allg.Chem. 414, 231 (1975).
61. A.W.ATKINSON, B.O.FIELD,
J.Inorg.Nucl.Chem. 32, 3757 (1970).
62. F.C.FRANK, J.S.KASPER,
Acta Crystallogr. 11, 184 (1958).
63. F.C.FRANK, J.S.KASPER,
Acta Crystallogr. 12, 483 (1959).
64. R.HOPPE,
Angew.Chem. 82, 7 (1970).
65. G.O.BRUNNER, D.SCHWARZENBACH,
Z.Krist. 133, 127 (1971).
66. D.GRDENIC,
J.Chem.Soc.Quart.Rev. 19, 303 (1965).
67. M.SANDSTRÖM,
Dissertation, Universität Stockholm (1978).

68. J.WIETING in G.E.R.SCHULZE,
"Metallphysik", Akademie-Verlag, Berlin 1967.
69. H.SOMMER, R.HOPPE,
Z.Anorg.Allg.Chem. 443, 201 (1978).
70. R.D.SHANNON, C.T.PREWITT,
Acta Crystallogr. B25, 925 (1969).
71. W.KEHR,
Dialogprogramm ECoN, Universität Erlangen-Nürnberg (1978).
72. A.RABENAU u. H.RAU,
Inorg.Synthesis XIV, 160 (1973).
73. K.P.JENSEN,
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1977).
74. International Tables for X-Ray Crystallography,
Kynoch Press,
Birmingham 1962.
75. G.M.SHELDRICK,
Programms for Crystal Structure Determination,
Cambridge (1976).
(Version W.KEHR, Universität Erlangen-Nürnberg (1979)).
76. D.HAAS,
Diplomarbeit, Technische Universität Hannover (1971).

77. D.MESSER,
Veröffentlichung in Vorbereitung.
78. G.THIELE, C.MROZEK, K.WITTMANN,
unveröffentlicht.
79. A.F.WELLS,
Three-Dimensional Nets and Polyhedra,
S. 6, J.Wiley, New York 1977.
80. G.BERGERHOFF, D.SCHMITZ-DUMONT,
Z.Anorg.Allg.Chem. 284, 10 (1956).
81. H.J.SEIFERT, K.H.KISCHKA,
Thermoch.Acta 27, 85 (1978).
82. Y. u. N.DENISOV, N.S.MALOVA, P.I.FEDOROV,
Russ.J.Inorg.Chem. 19, 443 (1974).
83. J.KARLE, J.L.KARLE,
Acta Crystallogr. 21, 849 (1966).
84. G.GERMAIN, P.MAIN, M.M.WOOLFSEN,
Acta Crystallogr. A27, 368 (1971).
85. W.CLEGG, M.L.BROWN, L.J.A.WILSON,
Acta Crystallogr. B32, 2905 (1976).
86. A.F.WELLS,
"Structural Inorganic Chemistry", Clarendon Press,
Oxford (1975).

87. R.M.BARR, M.GOLDSTEIN,
Inorg.Nucl.Chem.Lett. 10, 33 (1974).
88. K.SAGISAWA, K.KITAHAMA, H.KIRIYAMA, R.KIRIYAMA,
Acta Crystallogr. B30, 154 (1973).
89. G.THIELE, P.HILFRICH,
Z.Naturforsch. 32b, 1239 (1977).
90. H.M.FROHRING,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1980).
91. H.J.SEIFERT, F.W.KOKNAT,
Z.Anorg.Allg.Chem. 357, 314 (1968).
92. GMELINs Handbuch der anorg. Chemie 34B1,
355 (1965).
93. V.M.PADMANABHAN, V.S.YADAVA,
Acta Crystallogr. B25, 647 (1969).
94. L.NYQVIST, G.JOHANSSON,
Acta Chem.Scand. 25, 1615 (1971).
95. G.PEZZEI,
Privatmitteilung.
96. V.A.GERKEN, V.J.PAKHOMOV,
Z.strukturnoj Chim. 10(4), 653 (1969).

97. D.M.ADAMS, D.C.NEWTON,
Tables for Factor Group and Point Group Analysis,
Beckman, Croydon (1970).
98. R.M.BARR, M.GOLDSTEIN,
J.Chem.Soc.(Dalton), 1974, 1180.
99. R.M.BARR, M.GOLDSTEIN,
Inorg.Nucl.Chem.Lett. 10, 33 (1974).
100. D.M.ADAMS, D.J.HILLS,
J.Chem.Soc.(Dalton), 1978, 776.
101. N.KRAUZMAN, M.KRAUZMAN,
Spectrochim.Acta 29A, 997 (1973).
102. Handbuch der analytischen Chemie III,
Springer Verlag Berlin (1942).
103. M.J.BUERGER,
X-Ray Crystallography,
Wiley, New York (1965).
104. G.H.STOUT, L.H.JENSEN,
X-Ray Structure Determination,
McMillan Company, New York (1968).
105. O.LINDQVIST, F.WENGELIN,
Ark. Kemi 28, 179 (1967).

106. K.YVON, W.JEITSCHKO, E.PARTHE,
J.Appl.Cryst. 10, 73 (1977).
107. J.HORNSTRA, B.STUBBE,
Processing of paper tape output of single-crystal
diffractometer PW1100,
Philips N.V., Eindhoven 1972.
108. C.K.JOHNSON,
Technical Information Report, Oak Ridge National
Laboratory 3794, Oak Ridge, Juni 1965.
109. H.BURZLAFF, R.BÖHME,
unveröffentlicht.
110. W.KEHR,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1978).

Lebenslauf

Klaus-Peter Jensen,

17. 3.1952 geboren in Hamburg

1. 6.1979 Heirat

Schulausbildung:

1958 - 1962 Volksschule in Nürnberg und Bremen

1962 - 1971 Clavius-Gymnasium Bamberg

19. 6.1971 Reifezeugnis

Bundeswehr:

1. 7.1971 - Wehrdienst in Wildflecken/Rhön und

31.12.1972 Veitshöchheim

Studium an der Universität Erlangen-Nürnberg:

WS 1972/73 Beginn des Studiums Fachrichtung Chemie

7. 5.1975 Diplom-Chemiker-Vorprüfung

1.10.1977 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung

Berufstätigkeit:

1. 4.1977 - studentische Hilfskraft am Institut
für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg

1.10.1977 - wissenschaftliche Hilfskraft dto.

1. 6.1978 - Verwalter der Dienstgeschäfte eines
heute wissenschaftlichen Assistenten dto.

